

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 14. April 1931

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
A. BENRATH und A. SICHELSCHMIDT-Aachen: Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$. III. Mit 20 Figuren im Text. (17. Februar 1931.)	113
GUSTAV F. HÜTTIG und ISTVÁN FEHÉR-Prag: Oxydhydrate und aktive Oxyde. XXXVIII. Das Zinkoxyd als Katalysator des Methanolzerfalles. Mit einer Figur im Text. (21. Februar 1931.)	129
M. BOBTELSKY und R. ROSOWSKAJA-ROSSIENSKAJA-Jerusalem: Beiträge zum Studium konzentrierter Elektrolytlösungen. Über die Angreifbarkeit von Halogeniden mittels Chromsäure-Schwefelsäure in konzentrierten Elektrolytlösungen. Mit 9 Figuren im Text. (7. Jan. 1931.)	147
M. BOBTELSKY-Jerusalem: Über die Rolle des Wassers bei chemischen Prozessen in konzentrierten Elektrolytlösungen. (Nach Oxydationsversuchen von Halogeniden mittels Chromsäure-Schwefelsäure.) (7. Januar 1931.)	161
H. CARLSOHN und F. WERNER-Leipzig: Über das Reaktionsvermögen der festen Thiosulfate mit Jod. I. Mitteilung. Mit 8 Figuren im Text. (15. Februar 1931.)	167
J. TILLMANS und P. HIRSCH-Frankfurt a. M.: Über ein wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer. (17. Februar 1931.)	182
ARTHUR ROSENHEIM, GERHARD ABEL und RITA LEWY-Berlin N: Über Molybdän(III)-amine. (3. März 1931.)	189
Z. HERRMANN-Prag: Über die Strukturen der Strontiumjodid-, Calciumchlorid- und Calciumbromid-Hexahydrate. (22. Februar 1931.)	212
M. C. NEUBURGER-Wien: Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Niob. (25. Februar 1931.)	219
G. HEYNE: Bemerkung zu der Arbeit: „Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums“ von C. AGTE, H. ALTERTHUM, K. BECKER, G. HEYNE und K. MOERS. (11. März 1931.)	224

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- P. KUBELKA und V. PŘISTOUPIL: Die Hydrolyse des Silikofluoridions. (19. März 1931.)
- G. HÜTTIG und B. STEINER: Oxydhydrate und aktive Oxyde. XI. Das System Blei(II)oxyd/Wasser. (20. März 1931.)
- W. BILTZ und O. RAHLFS: Über Ammoniak-Gelatine. (21. März 1931.)
- J. HEDVALL, E. GARPING, N. LINDEKRANTZ und L. NELSON: Untersuchungen über die Umsetzungsfähigkeit fester oder geschmolzener Halogenide. II. (23. März 1931.)
- E. HEINERTH und W. BILTZ: Darstellung und Dichten einiger Phosphide und Arsenide. (24. März 1931.)
- S. HOLGERSSON und A. HERRLIN: Röntgenographische Untersuchungen von Orthotitanaten. (26. März 1931.)
- E. ZINTL und H. v. BAUMBACH: Über Natriumoxyd. (27. März 1931.)
- A. v. KISS: Über die Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion. 2. Die Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen. (29. März 1931.)
- W. GEILMANN u. W. BILTZ: Über die Zusammensetzung vulkanischen Schwefels vom Papandajan (West Java.) (29. März 1931.)
- W. GEILMANN und FR. WRIGGE: Beiträge zur Analyse natürlich vorkommender Selenide. Die Bestimmung von Kupferselenit neben den Kupferseleniden. I. (31. März 1931.)
- W. GEILMANN: Beiträge zur Analyse natürlich vorkommender Selenide. Bemerkungen zur Aufbereitung der Kupferselenide. II. (31. März 1931.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags)

Das reziproke Salzpaar

$$\text{MgSO}_4 + \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4. \text{ III.}^1)$$

Von A. BENRATH und A. SICHELSCHMIDT

Mit 20 Figuren im Text

I. Die Isotherme bei 75°

A. Die Randsysteme

Die Randsysteme $\text{MgSO}_4\text{--Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$, von denen das erstere durch W. SCHRÖDER²⁾, das zweite durch E. CORNEC³⁾ bearbeitet worden ist, wurden übernommen.

Tabelle 1

Das System $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{--}(\text{KNO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$

N = KNO_3 ; M = $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Gewichtsprocente		x - m -Darstellung		Dichte d	Feste Phase
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	KNO_3	$x \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2$	m		
0,0	60,53	0,0	7,32	1,470	N
3,78	54,17	8,69	7,96	1,445	"
12,13	43,09	27,50	8,50	1,427	"
13,52	40,68	31,18	8,70	1,432	"
16,60	37,34	37,73	8,62	1,430	"
23,30	30,76	50,80	8,21	1,426	"
30,09	25,81	61,38	7,41	1,482	"
34,07	24,04	65,89	6,67	1,510	"
37,28	22,65	69,18	6,12	—	"
40,41	22,30	71,18	5,40	1,510	"
43,49	22,64	72,30	4,60	1,643	"
44,58	22,00	73,50	4,40	1,645	N + M
45,69	16,96	78,70	5,20	1,599	M
47,21	13,23	82,95	5,72	1,564	"
48,01	10,15	86,50	6,20	1,537	"
51,00	0,0	100	7,91	1,461	"

¹⁾ Vgl. A. u. H. BENRATH, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 359; 189 (1930), 72.

²⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 63.

³⁾ E. CORNEC u. H. HERING, Caliche 7 (1925).

Tabelle 2

Das System $\text{MgSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

$$\text{Le} = \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}; \text{La} = 2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4; \text{K} = \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{S} = \text{K}_2\text{SO}_4$$

Lösung				Bodenkörper			Feste Phase
Gewichtsprocente		x - m -Darstellung		Dichte	x - m -Darstellung		
MgSO ₄	K ₂ SO ₄	x MgSO ₄	m	d	x MgSO ₄	m	
—	17,05	—	47,10	1,095			S
8,51	16,13	43,30	25,63	1,151	5,20	2,67	„
12,70	15,70	53,93	20,32	1,225			„
17,18	15,22	62,00	16,30	1,302	43,20	2,93	S + Le
17,67	14,78	63,40	16,20				Le
18,12	14,09	65,05	16,26	1,320	54,00	5,35	„
19,24	13,82	66,80	15,54				„
23,32	11,14	75,20	14,20	1,351	59,00	5,80	„
26,44	8,70	81,50	13,20	1,402	56,10	4,40	„
29,83	7,87	84,50	11,80	1,426			„
30,70	7,71	85,20	11,42	1,419	66,65	5,10	Le + La
30,80	6,93	86,30	11,69		73,22	4,09	La
31,66	5,44	89,40	11,87	1,421	74,60	4,52	„
32,13	4,41	91,30	12,00	1,424	83,40	7,17	„
35,54	4,02	92,75	10,53	1,449	83,40	2,36	La + K
36,00	3,10	94,40	10,67	1,441			K
35,23	2,30	95,70	10,80	1,437			„
37,11	1,25	97,70	10,90	1,435	98,20	8,60	„
37,30	—	100	11,30	1,432			„

B. Das Innensystem

Nur diejenigen Punkte sind aufgeführt worden, bei denen mikroskopisch und analytisch festgestellt worden ist, daß der Bodenkörper zwei Salze aufweist. Die Dreisalzpunkte sind manchmal direkt bestimmt, manchmal extrapoliert worden.

Tabelle 3

 $\text{S} = \text{K}_2\text{SO}_4; \text{Le} = \text{Leonit} = \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O};$ $\text{La} = \text{Langbeinit} = 2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4; \text{K} = \text{Kieserit} = \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O};$ $\text{N} = \text{KNO}_3; \text{M} = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Gewichtsprocente				<i>a-b-m</i> -Darstellung			Dichte	Feste Phase
SO ₄	(NO ₃) ₂	Mg	K ₂	<i>a</i> (SO ₄)	<i>b</i> (Mg)	<i>m</i> (H ₂ O)	<i>d</i>	
Zweisalzzlinie Kaliumsulfat-Leonit								
22,10	—	3,47	6,84	100	62,00	16,30	1,302	S + Le
16,64	5,12	2,71	8,07	80,70	51,92	17,40	1,304	„
14,18	11,37	2,41	10,97	61,50	41,50	14,16	1,345	„
10,98	19,31	2,10	13,75	43,64	32,94	11,62	1,387	„
7,77	25,25	1,73	16,60	28,75	25,01	9,50	1,422	„
4,56	30,15	1,29	18,58	16,34	18,27	8,65	1,446	„
3,05	33,28	1,10	19,93	10,40	15,10	7,89	1,452	S + Le + N

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Gewichtsprocente				a-b-m-Darstellung			Dichte	Feste Phase
SO ₄	(NO ₃) ₂	Mg	K ₂	a (SO ₄)	b (Mg)	m (H ₂ O)	d	
Zweisalzzlinie Leonit-Langbeinit								
28,75	—	6,20	3,48	100	85,12	11,42	1,419	Le + La
26,10	2,60	5,91	3,89	92,85	83,00	11,65	1,415	„
23,40	5,10	5,56	4,40	85,54	80,25	11,99	1,409	„
19,19	8,61	5,07	4,75	74,22	77,40	12,80	1,398	„
16,53	11,96	4,73	5,79	64,10	72,41	12,60	—	„
13,87	15,31	4,40	6,81	53,92	67,51	12,35	1,404	„
9,21	24,80	3,99	10,31	32,41	55,45	9,70	1,432	„
8,20	27,20	3,88	11,36	28,02	52,34	8,99	1,446	„
4,55	34,30	3,54	13,91	14,49	45,00	7,49	1,462	Le + La + N
Zweisalzzlinie Kaliumnitrat-Magnesiumnitrat/Kieserit								
—	50,73	7,31	8,48	—	73,50	4,40	1,645	N + M
0,47	50,50	7,17	8,75	1,20	72,70	4,48	extrap.	N + M + K
1,74	46,97	6,80	9,17	4,57	70,40	4,94	1,584	N + K
4,80	38,20	5,69	9,70	13,60	65,10	6,45	1,502	„
5,14	36,90	5,42	10,03	15,26	63,50	6,72	1,486	„
6,02	35,6	5,22	10,39	17,90	62,10	6,88	extrap.	N + K + La
Zweisalzzlinie Kieserit-Langbeinit								
30,58	—	7,18	1,87	100	92,70	10,52	1,449	K + La
26,77	4,26	6,93	2,20	89,03	91,00	10,52	1,449	„
22,89	8,30	6,57	2,74	78,10	88,50	10,80	1,439	„
17,52	13,67	6,04	3,47	62,33	84,80	11,30	—	„
14,87	16,99	5,87	3,95	53,07	82,68	11,10	1,432	„
13,53	19,14	5,75	4,61	47,70	80,00	10,71	1,445	„
11,78	23,01	5,71	5,75	39,80	76,20	9,67	1,452	„
9,32	28,02	5,58	7,32	30,05	71,01	8,55	—	„
7,21	32,22	5,42	8,76	22,43	66,54	7,69	1,463	„
6,02	35,60	5,22	10,39	17,90	62,10	6,88	extrap.	K + La + N
Zweisalzzlinie Kaliumnitrat-Kaliumsulfat/Leonit/Langbeinit								
0,72	36,37	—	23,52	2,50	—	7,27	1,467	S + N
1,80	35,00	0,65	21,49	6,34	8,80	7,56	1,463	„
2,25	34,55	0,87	20,81	7,76	11,90	7,63	1,458	„
3,05	33,28	1,10	19,93	10,40	15,10	7,89	1,452	S + N + Le
2,96	33,16	1,58	18,30	10,30	21,70	8,20	1,450	Le + N
3,03	32,62	1,68	17,65	10,70	23,40	8,40	1,448	„
3,14	32,97	2,10	16,59	10,95	28,97	8,41	—	„
3,79	33,70	2,68	15,72	12,60	35,40	7,90	1,454	„
4,50	34,30	3,54	13,91	14,49	45,00	7,49	1,462	Le + N + La
5,20	35,00	4,34	12,35	16,10	53,00	7,11	1,469	La + N
5,70	35,20	4,94	10,96	17,20	59,20	6,98	1,474	„
6,02	35,60	5,22	10,39	17,90	62,10	6,88	extrap.	La + N + K
Zweisalzzlinie Kieserit-Magnesiumnitrat								
0,06	42,70	8,38	—	0,02	100	7,87	1,473	M + K
0,21	43,24	7,98	1,77	0,62	93,50	7,40	1,530	„
0,36	45,62	7,63	4,53	1,01	84,40	6,24	1,561	„
0,40	47,90	7,26	7,19	1,07	76,44	5,29	1,638	„
0,47	50,51	7,17	8,75	1,20	72,70	4,48	extrap.	M + K + N

Bei 75° weist also das System folgende ausgezeichnete Punkte auf.

Tabelle 4

1. Einsalzpunkte

	% Salz	<i>m</i>
Mg(NO ₃) ₂ . . .	51,00	7,91
KNO ₃	60,53	7,32
MgSO ₄	37,30	11,30
K ₂ SO ₄	17,05	47,10

2. Zweisalzpunkte

	<i>a</i> (SO ₄)	<i>b</i> (Mg)	<i>m</i>
M + N	—	73,50	4,40
M + K	0,02	100,00	7,87
K + La	100,00	92,70	10,52
La + Le	100,00	85,12	11,42
Le + S	100,00	62,00	16,30
S + N	2,50	0,0	7,27

3. Dreisalzpunkte

S + N + Le . . .	10,40	15,10	7,89
N + Le + La . . .	14,49	45,00	7,49
N + La + K . . .	17,90	62,10	6,88
N + K + M . . .	1,20	72,70	4,48

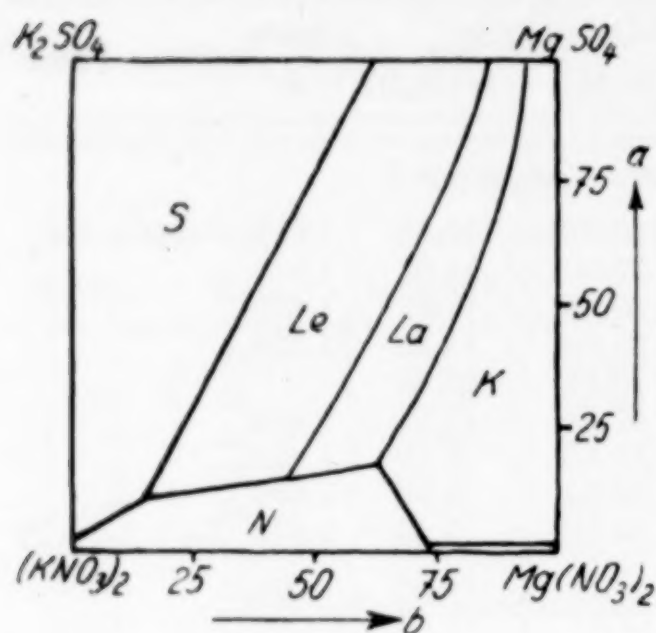


Fig. 1

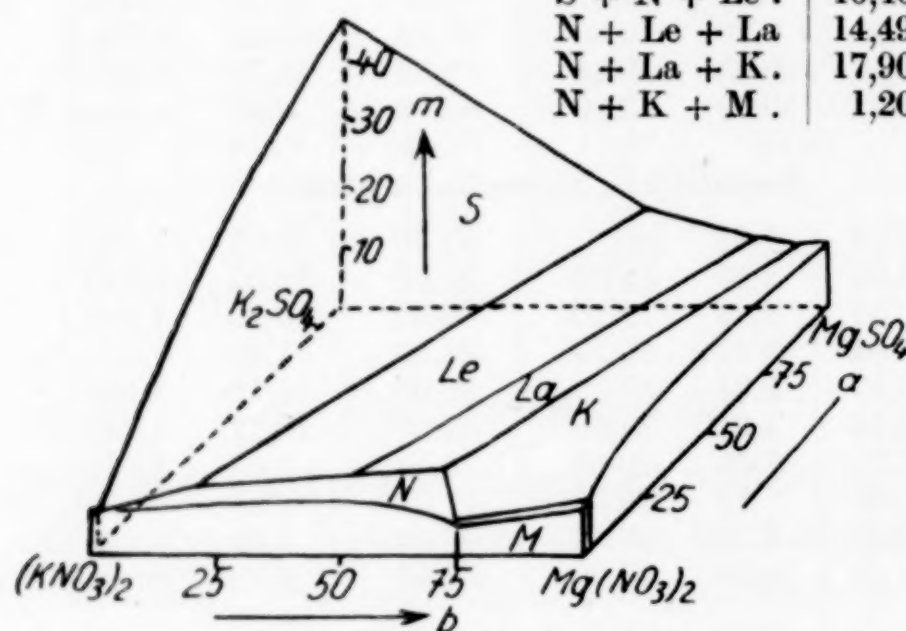


Fig. 2

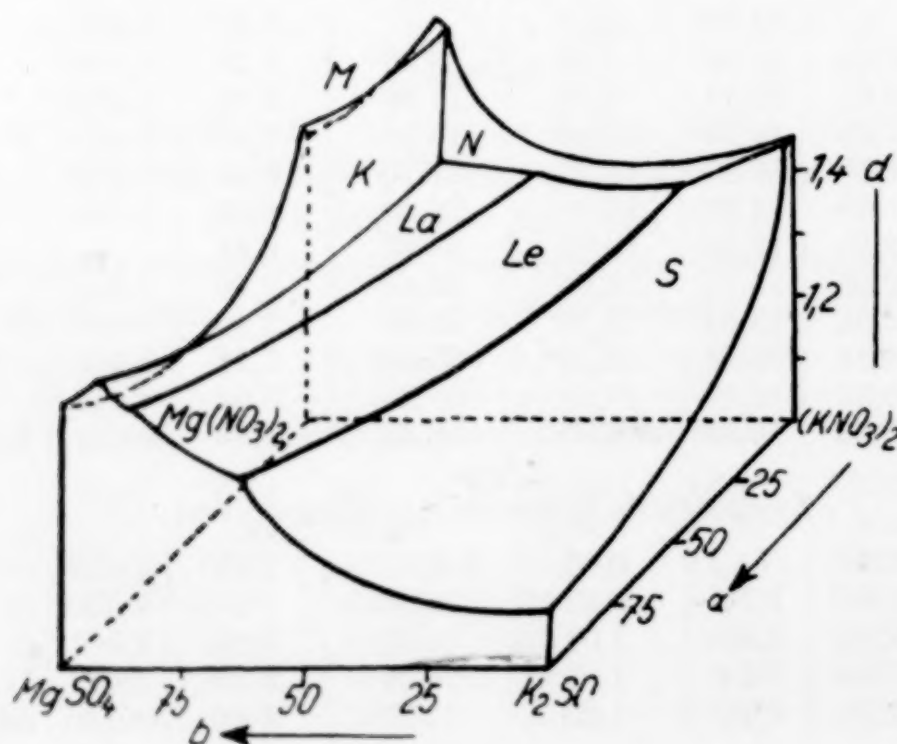


Fig. 3

Fig. 1 gibt die Werte der Tabelle 3 in der a - b -Darstellung, Fig. 2 in der a - b - m -Darstellung. Charakteristisch ist die Paragenese des Kaliumnitrats mit allen übrigen Salzen und Doppelsalzen. Fig. 3 gibt

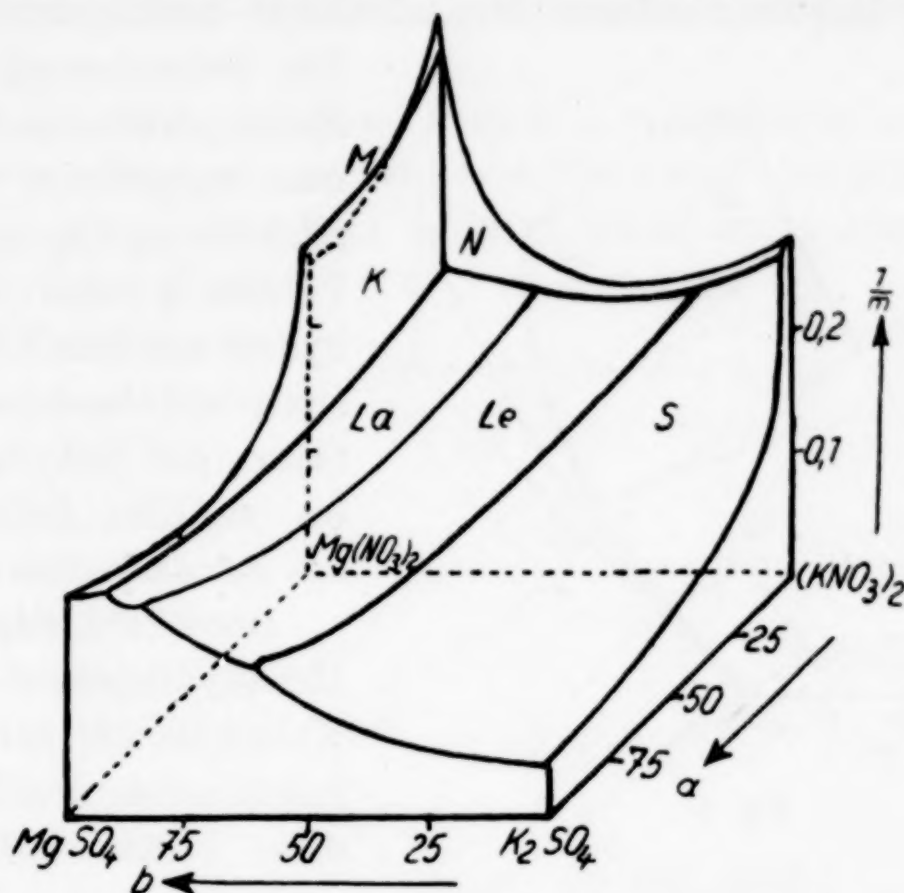


Fig. 4

die a - b - d -Darstellung. Dieses Diagramm hat naturgemäß große Ähnlichkeit mit dem in Fig. 4 dargestellten, in welchem als dritte Raumkoordinate der Wert $1:m$ genommen worden ist, das ist die Anzahl von Salzmolen, die in einem Mol Wasser aufgelöst ist.

II. Die Polythermen der Randsysteme

Für das System Kaliumnitrat-Kaliumsulfat-Wasser ergibt sich aus den von E. CORNEC und H. HERING¹⁾ ermittelten Werten die in Fig. 5 konstruierte x - m -Polytherme, in die sich die Werte von INOUE²⁾ gut einfügen.

Aus den in dieser Arbeit ermittelten Isothermen ließ sich die Polytherme des Systems Kaliumnitrat-Magnesiumnitrat-Wasser in der x - t - (Fig. 6) und der x - m - t -Darstellung (Fig. 7) konstruieren. Diese Polytherme weist, ebenso wie diejenige des Systems Natriumnitrat-Magnesiumnitrat-Wasser³⁾ eine Schmelzlücke auf.

¹⁾ E. CORNEC u. H. HERING, Caliche (1925). H. HERING, Thèse Strasbourg (1926), S. 22.

²⁾ R. INOUE, Coll. of Science, Kyoto 7 (1925), 287.

³⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 153.

Diese kommt, wie es in Fig. 8 schematisch gezeichnet ist, dadurch zustande, daß das Hexahydrat des Magnesiumnitrats einen wahren Schmelzpunkt K hat, der durch Wasser (Löslichkeitskurve) und durch Magnesiumnitrat (Schmelzkurve) herabgedrückt wird.¹⁾

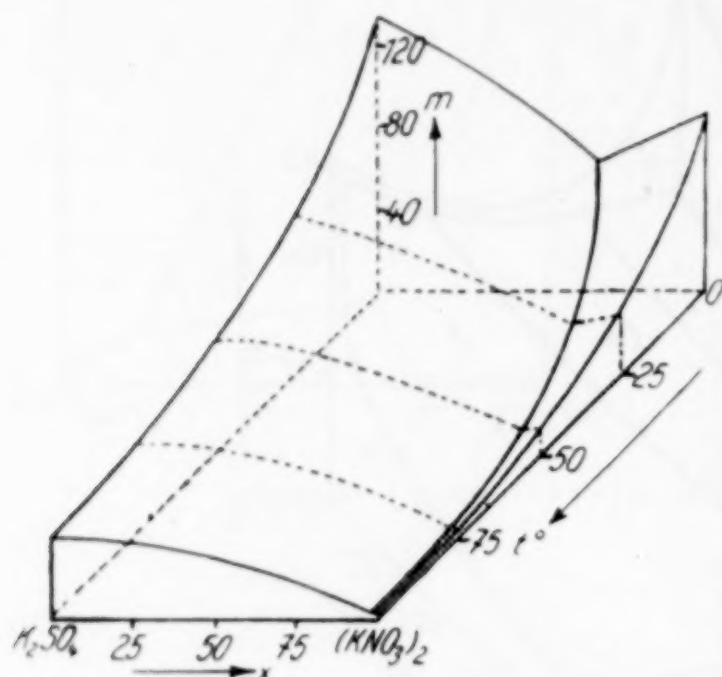


Fig. 5

Die Schmelztemperatur des Hexahydrats sinkt, wenn man wasserfreies Salz hinzugebt, bis zu dem eutektischen Punkte q , den das Hexahydrat mit dem Dihydrat besitzt, und die Schmelztemperatur des Dihydrats steigt bis zu dem Schmelzpunkte des reinen Salzes an.

Der Schmelzpunkt des Hexahydrats wird auch durch Kaliumnitrat bis zu dem eutektischen Punkte f , den diese beiden Salze miteinander haben, herabgedrückt. Gibt man ferner zu der überhitzten Schmelze des Hexahydrats Kaliumnitrat hinzu, dann besteht längs der Linie fF bei jeder Temperatur ein Konzentrationspunkt, bei

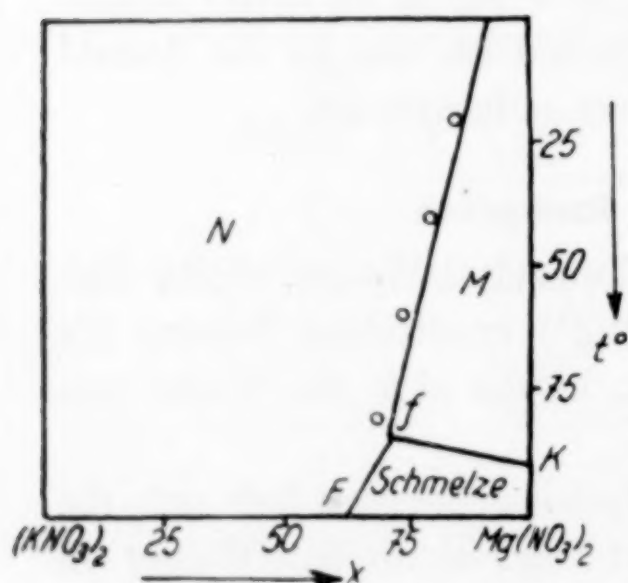


Fig. 6

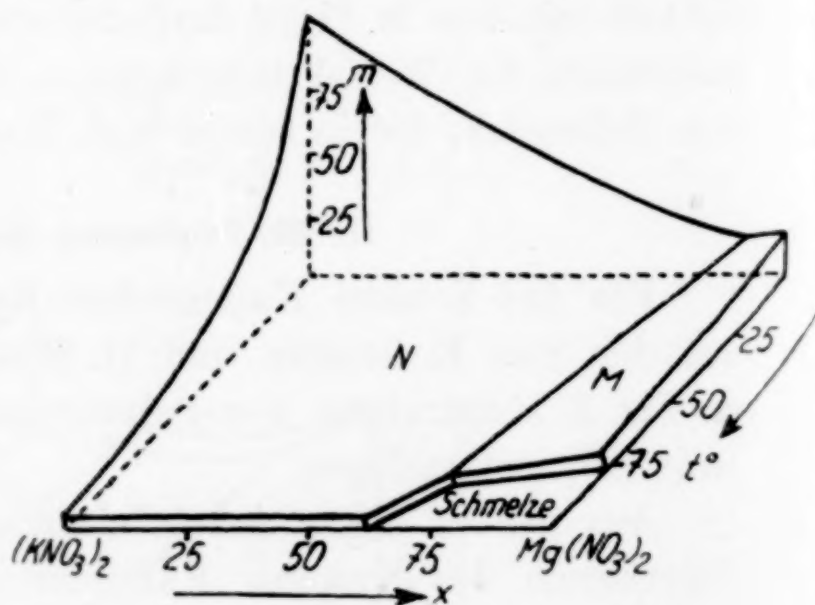


Fig. 7

dem Kaliumnitrat als Bodenkörper auftritt. fF ist also keine Zweisalzlinie, sondern die Löslichkeitspolytherme des Kaliumnitrats in

¹⁾ R. FUNK, Z. anorg. Chem. 20 (1899), 394. Ber. 32 (1899), 96. A. SIEVERTS u. H. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 242. W. WASILJEW, Chem. Zbl. 1909 II, S. 1967.

90° Schmelzpunkt von M. $m = 7,1$;

100° Gesättigte Lösung von N in M. $x = 61,65$, $m = 4,13$.

Die Punkte der Schmelzlücke stehen experimentell noch nicht fest.

Die Polytherme des Systems $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Der Verlauf der Zweisalzlinien ist von D'ANS¹⁾, LEVI²⁾ und JÄNECKE³⁾ festgelegt worden. Aus diesen Werten und den von uns ermittelten konnte nun die ganze Polytherme konstruiert werden. Zu erwähnen sind dann noch die neueren Arbeiten von STARRS und CLARKE⁴⁾ und von STARRS und STORCH⁵⁾, in denen bei 30°, 85° und 100° erhaltene Ergebnisse angegeben sind.

Um die von JÄNECKE gefundene Paragenese Kieserit-Leonit sicherzustellen, wurde die Isotherme bei 66° noch hinzugenommen.

Tabelle 5

Lösung				Bodenkörper		Feste Phase
Gewichtsprocente		x - m -Darstellung		x - m -Darstellung		
MgSO ₄	K ₂ SO ₄	x (MgSO ₄)	m	x (MgSO ₄)	m	
35,52	—	100	12,20	—	—	K
35,40	2,08	96,10	11,30	97,50	8,10	„
35,66	4,01	92,80	10,40	76,60	5,12	K + Le
35,41	4,38	92,50	10,50	—	—	Le
33,89	4,48	91,20	11,11	61,20	4,20	„
33,21	4,95	90,50	11,60	—	—	„
32,53	5,86	88,90	11,20	—	—	„
26,97	7,67	83,60	13,54	59,50	5,40	„
25,77	8,04	82,50	14,50	—	—	„
19,33	13,04	68,20	15,80	53,90	4,90	„
17,72	13,98	64,74	16,67	—	—	„
17,08	14,46	63,20	16,90	34,45	3,00	Le + S
14,01	14,37	58,50	20,00	7,80	1,46	S
7,73	15,01	42,70	28,40	4,05	2,34	„
—	16,16	—	50,20	—	—	„

Fig. 9 gibt die x -Polytherme, Fig. 10 die x - m -Polytherme. Es sind folgende Zeichen verwandt worden: K = $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, M6 = $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M7 = $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, La = Langbeinit, Le = Leonit, Sch = Schönit, S = K_2SO_4 .

Mit Ausnahme des von uns bei 100° gefundenen Zweisalzpunktes

¹⁾ J. D'ANS, Kali 9 (1915), 193.

²⁾ S. M. LEVI, Z. phys. Chem. 106 (1923), 93.

³⁾ E. JÄNECKE, Dölter's Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 2, S. 60.

⁴⁾ B. A. STARRS u. L. CLARKE, Journ. phys. Chem. 34 (1930), 1058.

⁵⁾ B. A. STARRS u. H. H. STORCH, Journ. phys. Chem. 34 (1930), 2367.

reihen sich unsere Werte gut in die von JÄNECKE konstruierte x -Polytherme ein.

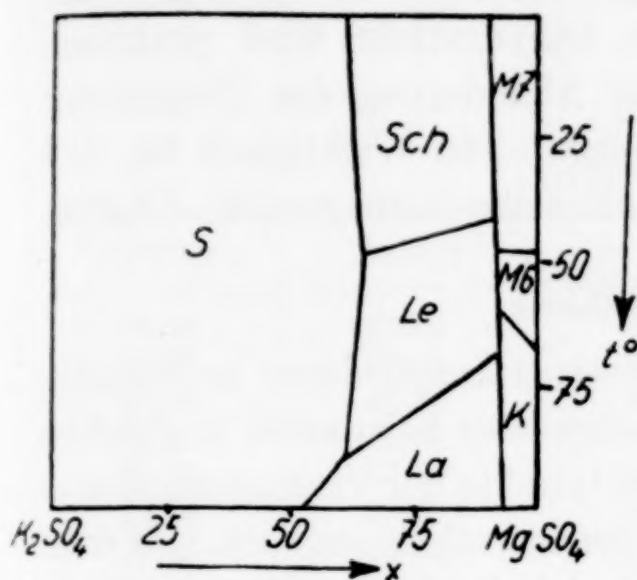


Fig. 9

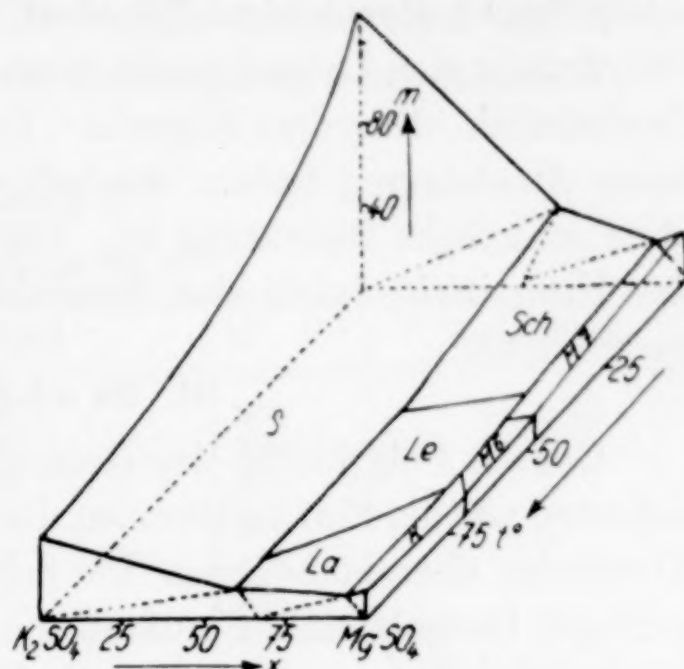


Fig. 10

Ausgezeichnete Punkte

	t°	x	m
Sch-M7	0	91,00	22,37
Sch-S	0	61,31	39,80
Sch-Le-M7	41	92,48	12,40
Sch-Le-S	47,5	64,50	17,00
Le-M7-M6	47,2	92,50	11,98
Le-M6-K	61,0	93,01	11,0
Le-La-K	66,5	92,98	10,79
Le-La-S	89	61,20	14,90
La-S	100	60,50	14,60
La-K	100	94,49	10,70

Die Polytherme des Systems Magnesiumsulfat-Magnesiumnitrat - Wasser hat W. SCHRÖDER¹⁾ aufgestellt, ohne auf die Existenz des Magnesiumnitrat-dihydrats Rücksicht zu nehmen. Nimmt man nun dieses Salz als vorhanden an, so kann man das Diagramm ergänzen, wie es in Fig. 11 schematisch geschehen ist.

¹⁾ W. SCHRÖDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 75.

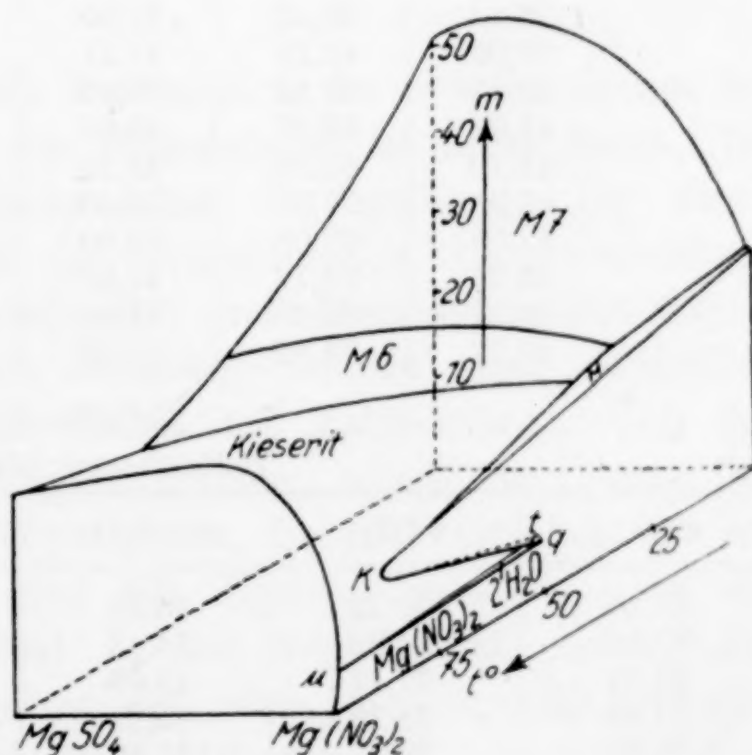


Fig. 11

K bezeichnet den Schmelzpunkt des Hexahydrats, q den eutektischen Punkt Hexahydrat-Dihydrat, qt die Zweisalzlinie Hexahydrat-Dihydrat, t den Dreisalzpunkt Hexahydrat-Dihydrat-Kieserit, tu die Zweisalzlinie Dihydrat-Kieserit. Das Dihydratfeld wird praktisch keine Ausdehnung haben, weshalb die Abänderung des Diagramms ohne praktische Bedeutung ist. Theoretisch von Wichtigkeit ist, daß das Kieseritfeld durch eine Zweisalzlinie seine naturgemäße Abgrenzung erhält.

III. Die a - b -Polytherme

Um die Polytherme des Gesamtsystems konstruieren zu können, ordneten wir die fünf Isothermen des reziproken Salzpaars in gleichen Abständen übereinander an. Die Schnittpunkte der Verbindungslinien analoger Dreisalzpunkte mußten die Viersalzpunkte ergeben. Da man aber nicht annehmen darf, daß die Dreisalzlinien ohne weiteres Gerade seien, so hat man zur Konstruktion einer Dreisalzlinie wenigstens drei Punkte nötig. Deshalb wurden noch bei mehreren Temperaturen einzelne Dreisalzpunkte gesucht. Dreisalzpunkte aber bestimmt man am sichersten als Schnittpunkte von Zweisalzlinien, weshalb eine Anzahl von Teilisothermen bestimmt wurden.

Dreisalzpunkte Kaliumnitrat-Schönit-Leonit kommen in den Grundisothermen nicht vor. Sie wurden bei 37° und bei 40° festgestellt.

Tabelle 6
Teilisotherme bei 37°

a (SO_4)	b (Mg)	m (H_2O)	Dichte	Feste Phase
36,42	33,45	18,20	1,265	N + Sch
39,05	43,25	17,21	1,284	"
40,36	49,51	16,40	1,297	"
41,34	53,97	15,82	—	"
41,70	55,30	15,70	1,317	"
42,3	57,0	15,40	1,316	N + Sch + Le
42,55	58,08	15,20	1,316	N + Le
43,74	62,72	14,85	1,341	"
45,17	69,63	13,92	1,332	"
46,77	74,32	13,03	1,360	"

Tabelle 7
Teilisotherme bei 40°

a (SO_4)	b (Mg)	m (H_2O)	d	Feste Phase
31,25	30,72	16,42	1,273	N + Sch
32,46	34,62	16,13	1,270	"
33,25	37,17	15,99	—	"
33,45	38,30	15,78	1,288	N + Sch + Le
33,30	39,47	15,80	1,286	"
35,60	44,13	15,27	1,298	N + Le
37,70	49,94	14,70	1,342	"
43,62	68,45	13,04	1,379	"

In derselben Weise wurde auch der Dreisalzpunkt Kaliumnitrat-Leonit-Langbeinit, der nur bei 75° vorlag, bei 65° und bei 83° als Schnittpunkt der Zweisalzlinien in Teilisothermen ermittelt.

Tabelle 8
Teilisotherme bei 65°

a (SO ₄)	b (Mg)	m (H ₂ O)	d	Feste Phase
17,43	22,34	9,96	1,368	N + Le
19,53	32,43	9,68	1,380	"
22,87	48,74	9,23	1,390	"
23,64	52,06	9,15	1,399	"
24,79	57,50	8,68	1,420	"
25,39	59,66	8,40	1,436	"
25,63	62,55	8,48	1,458	"
25,73	62,90	8,47	1,459	N + Le + La
25,73	63,14	8,48	—	N + La
26,62	64,48	8,43	1,446	"
26,28	65,56	8,43	1,430	"

Tabelle 9
Teilisotherme bei 83°

9,41	11,84	7,65	1,482	N + Le
9,49	15,36	7,43		"
9,98	16,88	7,23	1,490	N + Le + La
10,22	17,52	7,24	1,495	N + La
10,27	21,05	7,10		"
11,07	32,66	6,69	1,492	"
11,70	39,19	6,41	1,470	"
12,92	51,35	5,96	1,486	"

Besonders wichtig war die Bestimmung der unteren Grenze der Gebiete des Kieserits und des Magnesiumsulfat-hexahydrats. Die Untersuchung wurde folgendermaßen durchgeführt. Da durch SCHRÖDER'S Untersuchungen die Dreisalzpunkte Magnesiumnitrat-Epsomit-Magnesiumsulfat-hexahydrat und Magnesiumnitrat-Magnesiumsulfat-hexahydrat-Kieserit festgelegt worden sind, so fehlten nur die Viersalzpunkte dieser Salze mit Kaliumnitrat. Um den Viersalzpunkt M7-M6-M-N zu bestimmen, wurde die Lösung, die dem Dreisalzpunkt M-M7-N entspricht, bei 40° und bei 41° mit Magnesiumsulfathexahydrat und mit Epsomit versetzt. Bei 40° wandelte sich das Hexahydrat in das Heptahydrat, bei 41° das Heptahydrat in das Hexahydrat um. Der Viersalzpunkt liegt also bei 40,5° auf der Dreisalzlinie M-N-M6 oder M7.

Der Viersalzpunkt M-N-M6-K konnte extrapoliert werden, weil

es gelang, in einer Teilisotherme bei 55° auf der Zweisalzlinie N-M6 den Dreisalzpunkt N-M6-K zu ermitteln.

Tabelle 10
Teilisotherme bei 55°

a (SO_4)	b (Mg)	m (H_2O)	d	Feste Phase
30,70	71,80	9,73	1,421	N + M6
29,30	71,85	10,80	1,428	N + "
28,9	72,1	11,0	1,432	N + M6 + K
28,60	72,39	11,12	1,434	N + K
27,15	73,00	11,90	1,437	"

Nun waren die zur Konstruktion der Polytherme notwendigen Daten vorhanden. Fig. 12 gibt diese Polytherme in der Parallelprojektion. Die Nitratfläche ist dem Beschauer zugewandt.

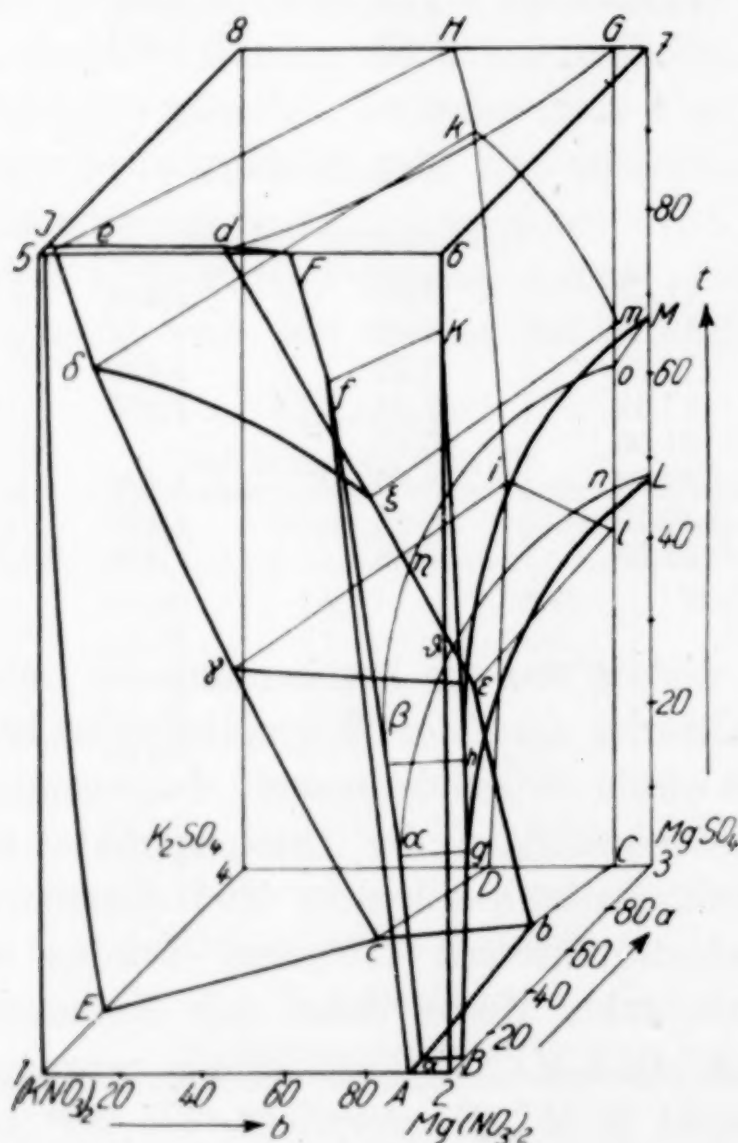


Fig. 12

Die Ecken des Parallelepipeds sind mit Zahlen bezeichnet. Die auf den Kanten liegenden Zweisalzpunkte tragen als Bezeichnung große lateinische Buchstaben:

a) Kanten der Grundfläche (0^0)		<i>m</i>	<i>x</i>
<i>A</i> = $\text{KNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		12,04	91,50
<i>B</i> = $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$		13,94	4,71
<i>C</i> = $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O-Schönit}$		22,29	91,0
<i>D</i> = $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Schönit}$		39,85	61,30
<i>E</i> = $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KNO}_3$		63,00	31,65
b) Kanten der Deckfläche (100^0)			
<i>F</i> = $\text{KNO}_3\text{-Kieserit}$		4,03	61,65
<i>G</i> = $\text{Kieserit-Langbeinit}$		13,20	93,08
<i>H</i> = $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Langbeinit}$		16,18	52,55
<i>I</i> = $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KNO}_3$		4,98	1,35
c) Randkanten		<i>m</i>	t^0
<i>K</i> = $\text{Kieserit-Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		7,3	90,0
<i>L</i> = $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		13,6	48,0
<i>M</i> = $\text{Kieserit-MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		10,8	68,0

Die auf den Flächen liegenden Dreisalzpunkte sind mit kleinen lateinischen Buchstaben bezeichnet.

a) Grundfläche (0^0)		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>m</i>
<i>a</i> = $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-KNO}_3\text{-MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$		2,85	91,60	11,60
<i>b</i> = $\text{Schönit-KNO}_3\text{-MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$		72,45	84,00	22,16
<i>c</i> = $\text{Schönit-K}_2\text{SO}_4\text{-KNO}_3$		64,20	49,60	35,35
b) Deckfläche (100^0)				
<i>d</i> = $\text{Kieserit-Langbeinit-KNO}_3$		1,11	44,14	5,66
<i>e</i> = $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Langbeinit-KNO}_3$		1,98	1,35	5,16
c) Seitenflächen		<i>x</i>	<i>m</i>	t^0
<i>f</i> = $\text{KNO}_3\text{-Kieserit-Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		71,00	3,50	84,5
<i>g</i> = $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		8,11	10,85	25,0
<i>h</i> = $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O-Kieserit}$		8,00	10,04	33,0
<i>i</i> = $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Schönit-Leonit}$		64,50	17,00	47,5
<i>k</i> = $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Leonit-Langbeinit}$		61,20	14,90	89,0
<i>l</i> = $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O-Schönit-Leonit}$		92,45	12,40	41,0
<i>m</i> = $\text{Kieserit-Leonit-Langbeinit}$		92,98	10,79	66,5
<i>n</i> = $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O-Leonit}$		92,50	11,98	47,2
<i>o</i> = $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O-Kieserit-Leonit}$		93,01	11,00	61,0

Die Viersalzpunkte, die sich im Innern des Parallelepipeds befinden, sind mit griechischen Buchstaben bezeichnet. Alle stoßen an das Gebiet des Kaliumnitrats an, weshalb dieses in der Zusammenstellung nicht besonders erwähnt ist.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>m</i>	t^0
α = $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,98	86,45	9,30	24,0
β = $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O-Kieserit}$	6,02	83,00	8,55	32,0
γ = $\text{Schönit-Leonit-K}_2\text{SO}_4$	30,02	28,04	16,00	41,5
δ = $\text{Leonit-Langbeinit-K}_2\text{SO}_4$	7,37	10,16	7,10	84,0
ε = $\text{Schönit-Leonit-MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49,40	76,19	13,72	35,0
ζ = $\text{Leonit-Langbeinit-Kieserit}$	27,35	67,42	8,75	64,5
η = $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O-Kieserit-Leonit}$	31,98	71,28	11,20	55,5
ϑ = $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O-MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O-Leonit}$	46,82	75,36	12,32	40,5

Um die Paragenesen deutlicher zum Ausdruck zu bringen, haben wir im folgenden die Existenzkörper der einzelnen Salze und Doppelsalze gesondert gezeichnet und bei jedem angegeben, an welche Existenzkörper er anstößt. Die Koordinaten, welche den Eckpunkten der Berührungsflächen zukommen, sind nicht noch einmal besonders verzeichnet worden. Man kann sie aus der oben gegebenen Zusammenstellung entnehmen.

Kaliumnitrat (Fig. 13). Paragenesen: K_2SO_4 . $Ec\gamma\delta eJ$. Langbeinit = $e\delta\zeta d$. Kieserit = $\beta fFd\zeta\eta$. Leonit = $\delta\gamma\epsilon\zeta$. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ = $\alpha\beta\eta\vartheta$. Schönit = $c\gamma\epsilon b$. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ = $a\alpha\vartheta b$. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = $Af\beta\alpha a$.

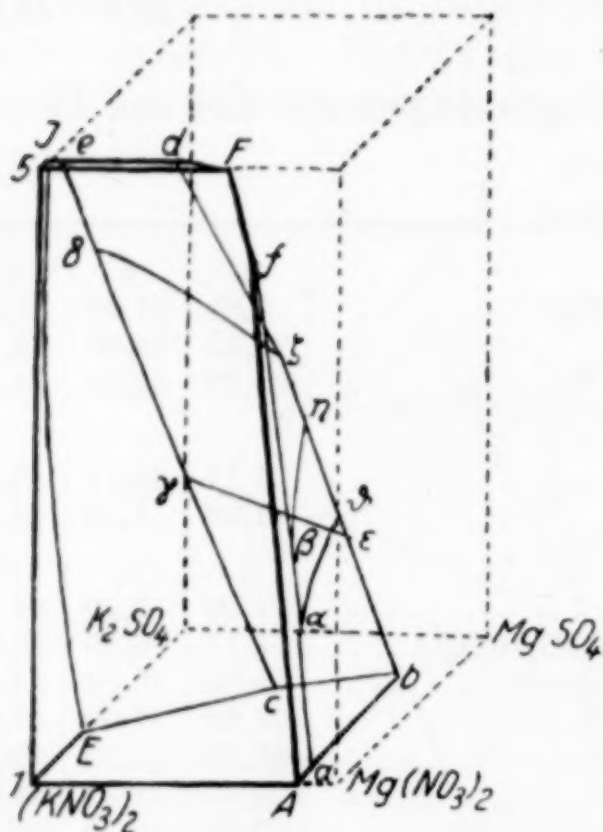


Fig. 13

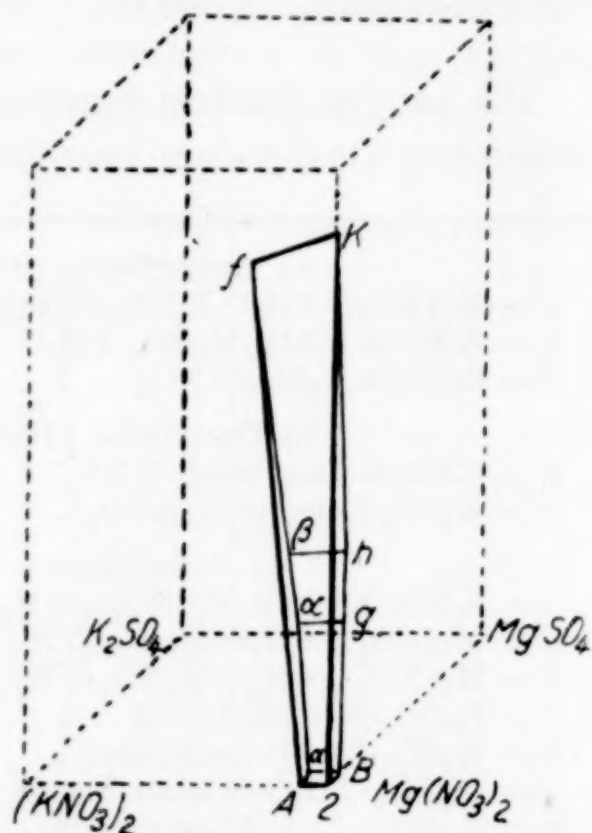


Fig. 14

Magnesiumnitrat (Fig. 14). KNO_3 = $Af\beta\alpha a$. Kieserit βfKh . $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ = $\alpha\beta hg$. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ = $a\alpha gB$.

Kaliumsulfat (Fig. 15). KNO_3 = $EJ\epsilon\delta\gamma c$. Langbeinit = δeHk . Leonit = $\gamma\delta ki$. Schönit = $c\gamma iD$.

Magnesiumsulfat-heptahydrat, Epsomit (Fig. 16, 3). KNO_3 = $a\alpha\vartheta\epsilon b$. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = $a\alpha gB$. Schönit = $b\epsilon lC$. Leonit = $\epsilon\vartheta nl$. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ = αnLg .

Magnesiumsulfat - hexahydrat (Fig. 16, 2). KNO_3 = $\alpha\beta\eta\vartheta$. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = $\alpha\beta hg$. Leonit = $\vartheta\eta on$. Kieserit = βoMh . Epsomit = αnLg . Keine Paragenese mit Schönit und Langbeinit.

Kieserit (Fig. 16, 1). KNO_3 = $\beta fFd\zeta\eta$. Langbeinit = ζdGm . $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ = $fk h\beta$. Leonit = $\eta\zeta mo$. $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ = βoMh .

Leonit (Fig. 17). $\text{KNO}_3 = \gamma\delta\zeta\epsilon$. Langbeinit = $\delta km\zeta$. $\text{K}_2\text{SO}_4 = \gamma\delta ki$. Schönit = γile . Kieserit = $\eta\zeta mo$. $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \vartheta\eta on$. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \epsilon\vartheta nl$.

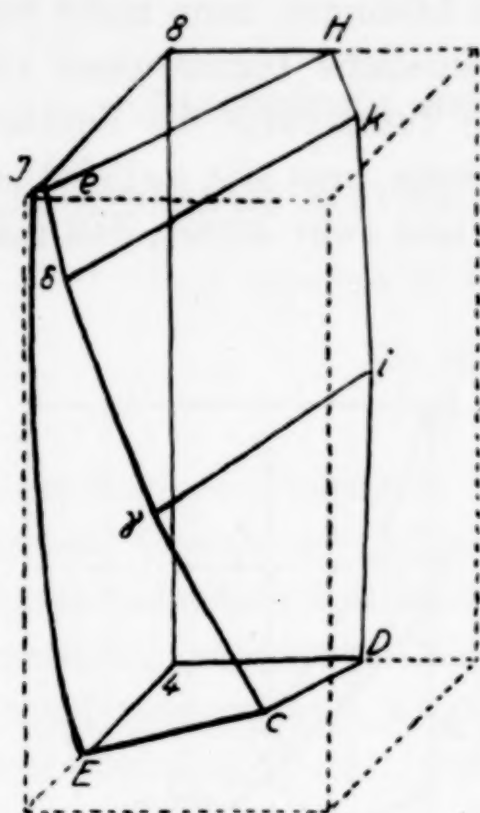


Fig. 15

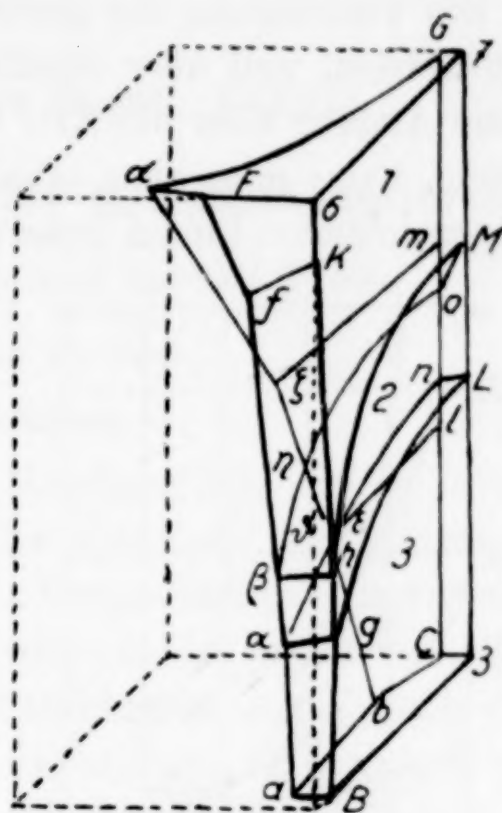


Fig. 16

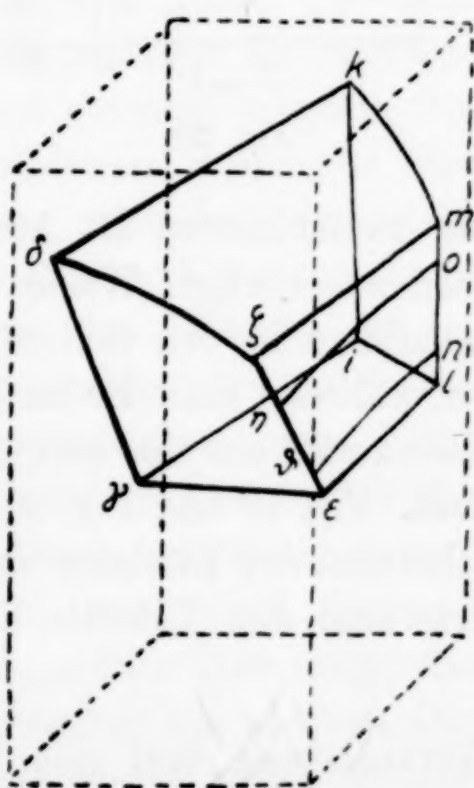


Fig. 17

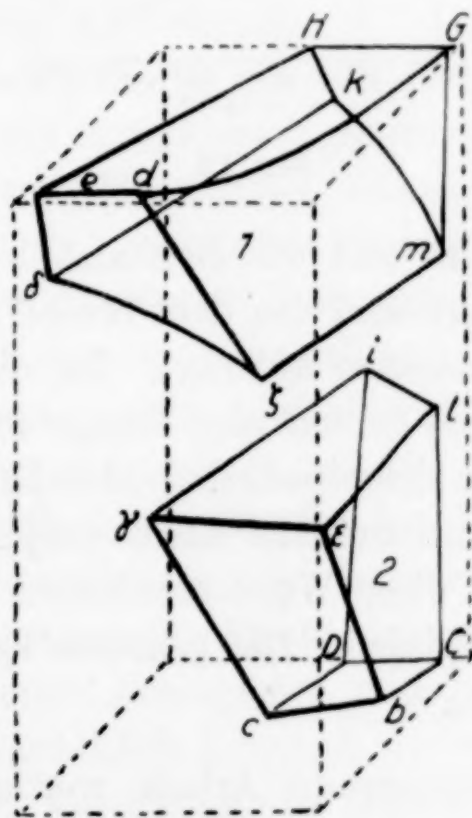


Fig. 18

Langbeinit (Fig. 18, 1). $\text{KNO}_3 = \delta ed\zeta$. $\text{K}_2\text{SO}_4 = \delta eHk$. Kieserit = ζdGm . Leonit = $\zeta\delta km$.

Schönit (Fig. 18, 2). $\text{KNO}_3 = cy\epsilon b$. Leonit = γile . $\text{K}_2\text{SO}_4 = cyiD$. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = b\epsilon lC$.

IV. Die m - t -Linien

Die so gewonnene a - b -Polytherme gibt nur die Abhängigkeit der Mischungsverhältnisse der Anionen und der Kationen von der Temperatur. Die Verdünnung der gesättigten Lösungen kann nicht berücksichtigt werden, weil über sämtliche räumliche Dimensionen verfügt ist. Eine Angabe über die Art, wie die Temperatur die Verdünnung beeinflusst, kann man aber erhalten, wenn man die m -Polythermen der ausgezeichneten Linien konstruiert, und zwar derart, daß man die

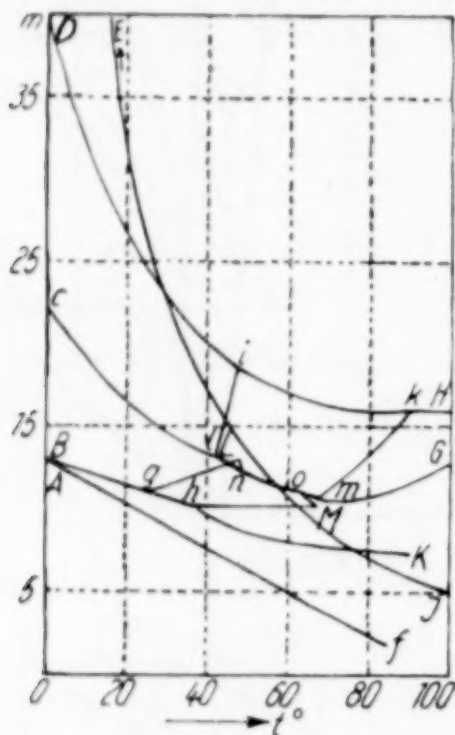


Fig. 19

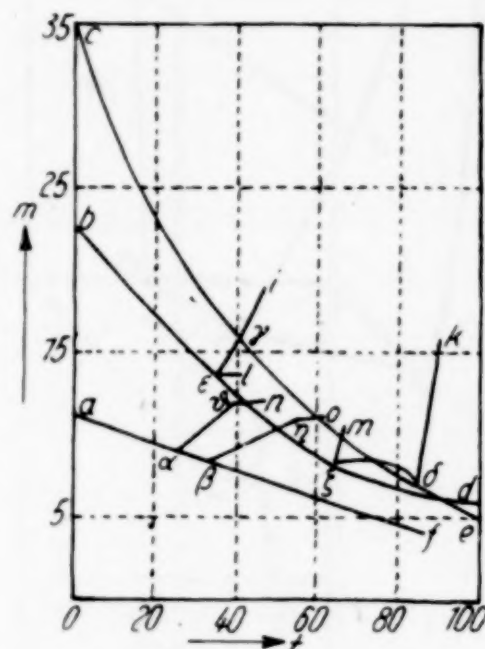


Fig. 20

Zweisalzl- und die Dreisalzlinien auf die Seitenkanten als Abszissen projiziert und die den Temperaturwerten zugehörigen Werte von m als Ordinaten aufträgt. Da die Zweisalzl- und die Dreisalzlinien in den Seitenflächen liegen, so genügt eine einzige Projektion, während man die im Innern des Parallelepipeds liegenden Dreisalzlinien zuerst auf eine Seitenfläche und dann auf eine Kante projizieren muß. Fig. 19 und Fig. 20 geben die auf diese Weise erhaltenen m -Polythermen der Zweisalzl- und der Dreisalzlinien. Die genauen Zahlenwerte sind den Tabellen zu entnehmen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und mit Unterstützung der Salpeterforschungsanstalt in Valparaiso ausgeführt, der wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1931.

Oxydhydrate und aktive Oxyde. XXXVIII.¹⁾**Das Zinkoxyd als Katalysator des Methanolzerfalles**

Von GUSTAV F. HÜTTIG und ISTVÁN FEHÉR

Mit einer Figur im Text

I. Problemstellung

Verschiedene Präparate eines Metalloxydes, die im Sinne der klassischen Chemie als untereinander identisch anzusprechen sind, können je nach ihrer Entstehung und Vorgeschichte sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen. Solche Unterschiede treten vor allem bei den katalytischen und sorptiven Fähigkeiten sowie auch bei den Geschwindigkeiten, mit welcher das Oxyd an einer Reaktion teilnimmt, in Erscheinung. Aber auch in bezug auf andere Eigenschaften können bei ein- und demselben Oxyd häufig deutlich faßbare, zuweilen sehr große Unterschiede festgestellt werden.

Gelegentliche Beobachtungen dieser Art sind bis jetzt fast immer von uns gemacht worden, wenn wir die Entwässerungsprodukte der verschiedenen Präparate eines Systems Metalloxyd/Wasser untereinander oder mit dem geglühten Oxyd verglichen haben. Eine systematische Untersuchung des Wesens dieser Unterschiede fällt somit in den Rahmen der von uns bisher in der vorliegenden Abhandlungsreihe behandelten Aufgaben, wenn sich auch selbstverständlich eine solche Untersuchung nicht allein auf die aus den Oxydhydraten gewinnbare Mannigfaltigkeit von Oxyden beschränken darf; dieser notwendig gewordenen Erweiterung wird fernerhin auch in dem Gesamttitel dieser Abhandlungsreihe Rechnung getragen werden, indem dort (abgesehen von einer belanglosen rein formalen Textkürzung) die aktiven Oxyde ausdrücklich genannt werden.

Wir haben unter systematischer Variierung der Herstellungsmöglichkeiten eine größere Anzahl teils reiner, teils gemischter oder untereinander vereinigter Metalloxyde hergestellt, wobei zunächst die

¹⁾ XXXVII: G. F. HÜTTIG u. A. ARBES, Das System Bariumoxyd-Wasser. Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 403; XXXVI: G. F. HÜTTIG u. H. MÖLDNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 177.

Herstellung einer möglichst großen Zahl verschiedener Zinkoxyde bevorzugt wurde. Wir sind ferner damit beschäftigt, eine möglichst große Zahl dieser Präparate zu charakterisieren durch ihre katalytischen Fähigkeiten gegenüber verschiedenen Reaktionen, ihre sorptiven Eigenschaften gegenüber verschiedenen Gasen und gelösten Stoffen, ihre Reaktionsgeschwindigkeit, vor allem Auflösungsgeschwindigkeit, in Säuren und Basen verschiedener Konzentration und soweit als möglich durch ihre magnetische Suszeptibilitätskonstante, ihre Wärmekapazität, ihren Gehalt an gesamter und freier Energie, ihre Räumigkeit und intimere Kennzeichnung ihrer Röntgenbilder.

Wir hoffen auf diesem Wege zu allgemeineren empirischen Regeln über die Beziehungen der verschiedenen Eigenschaften, allenfalls auch zu rationalen Gesetzmäßigkeiten, bestenfalls für die einzelnen Präparate zu modellmäßigen Bildern zu gelangen, welche letztere das Gesamtverhalten in konzentrierter anschaulicher Form, womöglich quantitativ wiedergeben.

In den Mitteilungen sollen einstweilen folgende Gesichtspunkte zur Geltung kommen:

Es soll eine strenge Scheidung erfolgen zwischen den präparativen Vorschriften und dem eigentlichen Beobachtungsmaterial einerseits und den sich daran knüpfenden theoretischen Auswertungen und Verallgemeinerungen andererseits.

Die Mitteilung experimenteller Daten (präparative Darstellungsvorschriften, Messungen) soll in einer solchen Weise erfolgen, daß die Möglichkeit einer Wiederholung durch andere Beobachter mit den gleichen Ergebnissen verbürgt erscheint. Dies ist wohl die erste und selbstverständlichste Forderung bei einer exakten naturwissenschaftlichen Behandlung einer jeden Materie. Die Erfüllung dieser Forderung ist aber geradezu in bezug auf die Reproduzierbarkeit katalytischer Eigenschaften sehr schwierig, zumal hier bekanntlich schwer kontrollierbare Umstände, welche der Chemiker als belanglos anzusehen gewohnt ist, von entscheidendem Einfluß auf das Ergebnis sein können. Wir haben aus der großen Zahl der in der Literatur bekanntgegebenen Herstellungsvorschriften für Metalloxydkatalysatoren einige uns besonders sorgfältig erscheinende Angaben herausgeholt und haben uns trotzdem überzeugen müssen, daß sie meist viele Freiheiten unbestimmt lassen, so daß man selbst unter strenger Einhaltung der mitgeteilten Darstellungskriterien nach Belieben zu Präparaten sehr verschiedener Eigenschaften gelangen kann. Von der Patentliteratur ganz zu schweigen. — Auch die Angaben über die

Bestimmungsstücke der Versuchsanordnung sollen möglichst eindeutig sein. Zur Berechnung des katalytischen Wirkungsgrades ($= \varphi$ vgl. w. u.) eines Zinkoxyds bei dem Methanolzerfall ist die Kenntnis gewisser Größen der Versuchsanordnung erforderlich: Die Zuflußgeschwindigkeit des Methanols, der Dampfdruck und die Temperatur des Katalysatorraumes, das Gewicht des Katalysators, die prozentuale Zusammensetzung des den Katalysatorraum verlassenden Dampfgemisches und zur näheren Charakteristik die Form, insbesondere die Länge und der Querschnitt des Katalysatorraumes. Trotz der zahlreichen Arbeiten über das Zinkoxyd beim Methanolzerfall, von denen vielen uneingeschränkte Anerkennung zuteil werden muß, war es uns nicht möglich, in den Mitteilungen so vollständige Daten vorzufinden, daß eine Berechnung des katalytischen Wirkungsgrades und somit allenfalls ein unmittelbarer Vergleich mit der Wirksamkeit unserer Präparate möglich gewesen wäre.

Jedes untersuchte Präparat soll nicht nur durch eine möglichst eindeutige Herstellungsvorschrift gekennzeichnet, sondern auch eine eindeutige Bezeichnung tragen. Auch Präparate, die sich nur durch geringfügige Abweichungen in ihrer Vorgeschichte unterscheiden, tragen mangels einer sicheren Beurteilungsmöglichkeit, welche Einflüsse als geringfügig angesehen werden können, verschiedene Bezeichnungen. Wir wollen bei den Oxyden (etwas abweichend von unserer bisherigen Bezeichnungsweise der Präparate der Systeme Metalloxyd/Wasser) die Bezeichnung so vornehmen, daß zuerst die Komponenten angegeben werden, aus welchen das Präparat besteht, dann in runden Klammern die laufenden Nummern, wobei auch für jedes Mehrkomponentensystem mit einer gesonderten Numerierung begonnen werden soll, die unabhängig von der Teilung in einzelnen Abhandlungen fortlaufend ansteigt. Also z. B. $\text{ZnO}(18)$ oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}(4)$. Die Elemente sollen hierbei nach fallenden Systemnummern des der 8. Auflage von GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie zugrunde liegenden Systems¹⁾ gereiht sein.

Insolange es an einer Grundlage mangelt, welche etwa mit der gleichen Eindeutigkeit wie das System der klassischen chemischen Verbindungen und der flüssigen Lösungen, die Identität eines Präparates unabhängig von der Herstellungsart zu bezeichnen gestattet, wird hier die Charakterisierung durch eine möglichst weitgehend

¹⁾ Vgl. z. B. GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Edelgase (System Nr. 1) S. XV.

reproduzierbare Herstellungsvorschrift das ordnende Prinzip darstellen müssen.

In der vorliegenden Arbeit werden diejenigen Überlegungen und Versuche mitgeteilt, welche zur Bildung eines Zahlenwertes führen, der die katalytische Wirksamkeit eines Oxydes (allgemein eines Katalysators) in bezug auf eine bestimmte Reaktion kennzeichnet. Für die experimentellen Untersuchungen wurde als Katalysator ein definiertes Zinkoxyd, als zu katalysierende Reaktion der Methanolzerfall gewählt. Anschließend wurde der Einfluß von Einzelvariationen in der Versuchsanordnung auf den numerischen Wert, der von uns als Maß für die katalytische Wirksamkeit gewählten Größe, experimentell festgestellt.

2. Theoretische Ableitung einer Größe, die den katalytischen Wirkungsgrad eines Katalysators gegenüber einer bestimmten Reaktion kennzeichnet

Es mögen die folgenden Voraussetzungen gelten:

Es wird eine Zerfallsreaktion katalysiert, die sich im dampfförmigen Zustande nach dem allgemeinen Schema $\sigma A \rightarrow n B + m C$ (z. B. $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$) vollzieht und unter den bei der Reaktion obwaltenden Umständen möge das Gleichgewicht weitgehend in der Richtung des Zerfalles liegen. Die Wandungen des Katalysatorraumes mögen weder für sich noch in Berührung mit dem Katalysator auf die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes von Einfluß sein. Es soll möglich sein, die Reaktion streng isotherm zu leiten, insbesondere sollen partielle Überhitzungen, wie sie bei exothermen Reaktionen auftreten können und unkontrollierbare dauernde Veränderungen des Katalysators herbeiführen könnten, nicht in Betracht kommen.

Als ein Maß für die katalytische Wirksamkeit eines Katalysators unter bestimmten isothermen Versuchsbedingungen möge die Gewichtsmenge des reagierenden Ausgangsstoffes (z. B. CH_3OH) gelten, welche von der Gewichtseinheit des Katalysators in der Zeiteinheit zum Zerfall gebracht wird; hierbei möge das dampfförmige Ausgangsprodukt (CH_3OH) mit dem Drucke $= 1$ (z. B. 1 Atmosphäre) auf dem Katalysator lasten. Bezeichnen wir die in der Zeit $d\tau$ zerfallene Gewichtsmenge mit dm , so ist also

$$\varphi_1 = \frac{dm}{d\tau} \quad (\text{I})$$

das gesuchte Maß für die katalytische Wirksamkeit. (Das negative Vorzeichen ergibt sich mit Rücksicht darauf, daß es sich hier um eine Abnahme der als positiv anzunehmenden Gesamtmenge des Ausgangsstoffes handelt.)

Will man die katalytische Wirksamkeit unter Bedingungen feststellen, bei welchen der Dampfdruck des Ausgangsstoffes (CH_3OH) nicht $= 1$, sondern $= p$ und die Gewichtsmenge des Katalysators nicht $= 1$, sondern $= M$ ist, so ergibt sich als ein mit dem vorigen vergleichbares Maß für die katalytische Wirksamkeit der Wert

$$\varphi_{\text{II}} = - \frac{dm}{d\tau} : (p M). \quad (\text{II})$$

Ist die im Katalysatorraum im dampfförmigen Zustande enthaltene Menge des Ausgangsproduktes $= m$, so gilt $p = k m$, wobei k ein Proportionalitätsfaktor ist. Dieser Ausdruck für p in die Gleichung (II) eingesetzt, gibt

$$\varphi_{\text{III}} = - \frac{dm}{m \cdot M \cdot d\tau}, \quad (\text{III})$$

wobei

$$\varphi_{\text{III}} = k \varphi_{\text{II}}$$

gesetzt wurde.

Die obige Gleichung (III) kann in solchen Grenzwerten integriert werden, in welchen φ_{III} den Charakter einer Konstanten besitzt. Es ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Proportionalität zwischen p und m und unter Einbeziehung des für die Umrechnung aus den natürlichen Logarithmen in die dekadischen Logarithmen zuständigen Faktors f in die Konstante φ_{III} , also

$$\varphi_{\text{IV}} = \varphi_{\text{III}} \cdot f$$

die Beziehung

$$\varphi_{\text{IV}} = \frac{1}{M \tau} \cdot \log_{10} \frac{p_0}{p}. \quad (\text{IV})$$

Hierbei bedeutet p_0 den Partialdruck des Ausgangsstoffes (CH_3OH) zur Zeit $= 0$.

Über welche Zeitdauer die Anwendung der Gleichung (IV) zulässig ist, ist gleichbedeutend mit der Frage, in welchem Bereich φ in ausreichender Weise den Charakter einer Konstanten hat; und dies kann nur fallweise das Experiment entscheiden. Auf alle Fälle ist es aber immer möglich, sich auf die Definitionsgleichung (III) zurückzuziehen.

Die obigen Relationen gelten sowohl für den Fall, daß eine gegebene Dampfmenge in einem allseitig geschlossenen Katalysator-

raum von konstanten Volumen sich umsetzt (= statische Anordnung), als auch für den Fall, daß der Dampf den Katalysatorraum von konstanten Volumen durchströmt (= dynamische Anordnung). Für den zeitlichen Ablauf ist es gleichgültig, ob etwa immer die gleichen Dampfmoleküle mit den gleichen oder aber mit räumlich auseinanderliegenden Katalysatormolekülen in Berührung kommen. Bei der praktischen Anwendung ist lediglich zu bedenken, daß bei der statischen Anordnung (konstanter mit starren Wänden umgebener Reaktionsraum und konstante Stoffmengen) die durch die Reaktion hervorgerufenen Veränderungen im allgemeinen auch eine Veränderung des Gesamtdruckes im Katalysatorraum bewirken werden; bei der einfachen dynamischen Anordnung ist eine solche Steigerung des Gesamtdruckes nicht möglich, da dieser durch den Druck der Atmosphäre, in welchem die dampfförmigen Reaktionsprodukte ausströmen, auf einem konstanten Wert gehalten wird. Die durch den Reaktionsablauf bedingte Veränderung in der Gesamtzahl der dampfförmigen Moleküle wird sich also bei der Strömungsmethode nicht in einer Veränderung des Gesamtdruckes, sondern in einer Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit auswirken. Dies ist wohl zu beachten, weil bei der dynamischen Anordnung die Reaktionsdauer τ gleich ist der „Verweilszeit pro Masseneinheit“, d. h. derjenigen Zeit, welche zwischen dem Eintritt eines Moleküls in die Masseneinheit des Katalysators und seinem Austritt aus demselben (gleichgültig ob zerfallen oder nicht) durchschnittlich verstreicht; diese Verweilszeit ist aber ihrerseits bestimmt durch die Strömungsgeschwindigkeit.

Bei der dynamischen Anordnung sind im allgemeinen die folgenden, den Reaktionsablauf beschreibenden Größen am bequemsten meßbar: Der Gesamtdruck des Dampfes = P , welche Größe in der ganzen Anordnung praktisch den gleichen Wert besitzt, welcher letzterer bei den einfachen, ohne Autoklaven arbeitenden Methoden gleich 1 Atmosphäre ist. Ferner der Partialdruck des reaktionsfähigen Dampfes (z. B. CH_3OH) bei dem Eintritt in den Katalysatorraum = p_0 ; dieser Partialdruck ändert — im Gegensatz zu dem stets konstanten Gesamtdruck — seinen Wert in dem Maße als die Zerfallsreaktion stattfindet; die Differenz $P - p_0 = p_0'$ entspricht somit der Summe der Partialdrucke aller übrigen Gase im Zeitpunkt des Eintrittes in den Katalysatorraum. Ferner soll mit c_0 , die ebenfalls gut bestimmbare Geschwindigkeit bezeichnet werden, mit welcher der reaktionsfähige Dampf (nicht die Summe aller Gase!) in den Katalysatorraum eintritt. Schließlich wollen wir das analytische

Ergebnis bezüglich der Zusammensetzung der Gase beim Austritt aus dem Katalysatorraum in die Form bringen, daß wir unter x die prozentuale Ausbeute verstehen, d. h. x ist diejenige Anzahl Gramm, die von je 100 g des reaktionsfähigen Dampfes beim Durchgang durch den Katalysatorraum zerfallen ist.

Ersetzt man also in der Gleichung (IV) die Größen τ und p durch die Größen P , p_0 , x und c_0 , so ergibt sich für die dynamische Anordnung:

$$\varphi = \frac{c_0}{M \cdot p_0} \cdot \left[1 + \frac{(n/\sigma + m/\sigma - 1) \cdot x \cdot p_0}{200 P} \right] \cdot \left. \log_{10} \left[\frac{(n/\sigma + m/\sigma - 1) \cdot x \cdot p_0 + 100 P}{(100 - x) P} \right] \right\} \quad (V)$$

Anmerkung: Trotzdem der Übergang von Gleichung (IV) in Gleichung (V) nur die Anwendung fundamentaler Sätze bedeutet, sei doch der Weg hier kurz skizziert: Beim Eintritt in den Katalysatorraum ist $P = p_0 + p_0'$, wobei p_0' die Summe der Partialdrucke der im Katalysatorraum nicht reaktionsfähigen Gase bedeutet, wozu also entsprechend unseren Voraussetzungen auch die Zersetzungsprodukte des reaktionsfähigen Dampfes zu rechnen sind.

Beim Austritt aus dem Katalysatorraum (wenn also $x\%$ des reaktionsfähigen Gases zerfallen sind) herrscht der gleiche Gesamtdruck, nur daß sich die Werte der einzelnen Partialdrucke, aus denen er sich zusammensetzt, verändert haben. Es ist jetzt $P = p + p'$, wobei p den Partialdruck des reaktionsfähigen Gases (CH_3OH), p' wieder die Summe der Partialdrucke der nicht reaktionsfähigen Gase (Zersetzungsprodukte + ursprünglich beigemengte inerte Gase) bedeuten möge. Denkt man sich eine bestimmte Gasmenge nach dem Verlassen des Katalysatorraumes (so daß also keine weiteren Reaktionen eintreten können) isotherm auf das Volumen zusammengedrückt, das sie vor ihrem Zerfall hatte, so würde hierbei der Gesamtdruck ansteigen auf den Wert

$$P_x = p_0 + p_0' + \frac{(n/o + m/o - 1) x}{100} \cdot p_0$$

oder da $p_0' = P - p_0$ ist, so ist

$$P_x = P + \frac{(n/o + m/o - 1) x}{100} \cdot p_0,$$

während der Partialdruck des reaktionsfähigen Gases nach der so beschriebenen Kompression den Wert $= p_x = p_0 - \frac{x}{100} p_0$ annimmt. Schließt man — wie es hier geschehen ist — bei der Kompression die Möglichkeit weiterer chemischer Reaktionen aus, so muß das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des reaktionsfähigen Gases (CH_3OH) und dem Gesamtdruck stets gleich bleiben. Es muß also gelten $p = (p_x \cdot P) : P_x$. Setzt man für p_x und P_x die oben abgeleiteten Ausdrücke ein und dividiert die ganze Gleichung in p_0 , so ergibt sich

$$p_0/p = \frac{(n/o + m/o - 1) \cdot x \cdot p_0 + 100 P}{(100 - x) \cdot P},$$

welcher Quotient in die Gleichung (IV) eingesetzt, den entsprechenden Ausdruck in Gleichung (V) liefert.

Des ferner ist die in der Gleichung (IV) enthaltene Verweilszeit $= \tau$ in der Gleichung (V) durch die Durchströmungsgeschwindigkeit c ersetzt. Es ist τ proportional $\frac{p_0}{c}$ (Vergleich mit der Wartedauer im Vorzimmer eines Arztes, die nicht nur verkehrt proportional der Durchströmungsgeschwindigkeit der Patienten $= c$, sondern auch direkt proportional der im Vorzimmer Wartenden $= p_0$ ist). Hierbei ist zu bedenken, daß sich die Durchströmungsgeschwindigkeit mit Rücksicht auf die Volumsveränderung bei fortschreitender Reaktion ändert. Bezeichnet man die Geschwindigkeit des Einstromens des reaktionsfähigen Dampfes in den Katalysatorraum mit c_0 und dementsprechend die Geschwindigkeit des Ausstromens mit c_x , so wird es — falls der Unterschied zwischen c_0 und c_x nicht zu groß ist — auslangen, in die obige Gleichung für c den algebraischen Mittelwert aus c_0 und c_x einzusetzen. Im Verlaufe der Durchströmung wird die jeweilige Geschwindigkeit des reaktionsfähigen Stoffes proportional der Geschwindigkeit des Gesamtgases sein. Diese wiederum wird proportional dem jeweiligen Gesamtdruck sein, den das System bei konstantem Volumen hätte.

Demnach ist

$$c_x = \frac{c_0 \left[p_0 + p_0' + \frac{(n/\sigma + m/o - 1) \cdot x \cdot p_0}{100} \right]}{(p_0 + p_0')}.$$

Setzt man hier wieder $p_0' = P - p_0$ und bildet man den Wert $c = (c_0 + c_x):2$ und setzt das c in die obige Gleichung $\tau = p_0/c$ ein, so ergibt sich

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c_0}{p_0} \left[1 + \frac{(n/o + m/\sigma - 1) \cdot x \cdot p_0}{200 P} \right],$$

welcher Wert des $1/\tau$ in der Gleichung (V) eingesetzt ist.

Der Wert φ ist dann identisch mit φ_{IV} , wenn man die in beiden enthaltenen Größen in dem gleichen Maßsystem ausdrückt. Wir möchten den numerischen Wert für φ so verstanden wissen, daß die einzelnen Größen hierbei in folgenden Einheiten ausgedrückt werden: p_0 und P in Atmosphären, M in Molen und c_0 in Anzahl Molen pro Stunde. Wir wollen den so definierten Wert für φ als den „katalytischen Wirkungsgrad“ bezeichnen, welchen der Katalysator in der betreffenden Anordnung hat, für welche der φ -Wert errechnet ist.

Der Wert Φ stellt einen für eine bestimmte Anordnung (Normalanordnung) gültigen speziellen φ -Wert dar. Als Normalanordnung möge diejenige vereinbart werden, bei welcher sich der Katalysator in einem vertikal aufgestellten KPG-Rohr aus Jenaer Geräteglas des Jenaer Glaswerkes Schott & Gen. von einem Querschnitt $= 3,30 \text{ cm}^2$ befand. Die Katalysatormenge betrage 0,100 Mol und befinde sich aufgeschichtet über einer, im unteren Teil des Glasrohres horizontal eingeschmolzenen Glasfritte GO. Es muß hierbei jedesmal die Länge

(Höhe) dieser Katalysatorschichte angegeben sein. Die Zuflußgeschwindigkeit des reaktionsfähigen Stoffes erfolge so, daß 0,200 Mol pro Stunde des reinen, nur aus einer Komponente bestehenden Stoffes dem Katalysatorraum mit gleichmäßiger Geschwindigkeit zugeführt werde. Wir wollen den Wert für Φ als den „katalytischen Wirkungsgrad in der Normalanordnung“ bezeichnen.

Soweit als es erforderlich ist, soll die Angabe der Versuchstemperatur als Index des φ -Wertes erfolgen.

Die Gleichungen, welche die φ -Werte bestimmen, sind reine Definitionsgleichungen und keineswegs Ausdruck irgendeines Naturgesetzes. Auch die von der Gleichung (III) zu den nachfolgenden Gleichungen führende Integration ist unter diesem Vorbehalt vorgenommen worden. (Etwa im Gegensatz zu der in mancher formalen Beziehung ähnlichen Ableitung, des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes über die Lichtabsorption.) Die Bildung des Wertes φ kann auf alle atomhypothetischen Vorstellungen verzichten und ist unabhängig von bestimmteren Vorstellungen über die Reaktionskinetik, die Oberflächenentwicklung des Katalysators und ähnlichem. Erst eine weitere theoretische Analyse der φ -Werte auf Grund eines ausreichenden experimentellen Materials könnte die Anknüpfung zu diesen in den letzten Jahren in ungewöhnlich fruchtbarer Weise bearbeiteten Gebieten bringen. Hier handelt es sich aber vorerst hauptsächlich darum, die Möglichkeit zu gewinnen, die katalytische Wirksamkeit eines jeden Präparates gegenüber einer bestimmten Reaktion durch einen bestimmten Zahlenwert zu kennzeichnen, der der naturwissenschaftlichen Bedeutung nicht entbehrt und so als Grundlage für die Vornahme von Vergleichen und die Feststellung von Gesetzmäßigkeiten geeignet ist.

3. Die experimentelle Anordnung,

in welcher die Vorgänge des katalysierten Zerfalles des Methanols gemessen wurden, ist prinzipiell die gleiche wie sie wiederholt für solche Zwecke in Anwendung stand (vgl. Fig. 1). Der Katalysator lag auf einer Glasfritte; diese war in horizontaler Lage eingeschmolzen in ein KPG-Rohr aus Jenaer Geräteglas; das Rohr war etwa 80 cm lang, wovon etwa 70 cm von dem elektrischen Ofen umgeben waren. Der Methanoldampf (bzw. das Gasgemisch) durchströmte das Rohr von oben nach unten. Die ausströmenden Gase wurden in Anord-



Fig. 1

nungen geleitet, welche die quantitativ-analytische Zusammensetzung zu ermitteln gestatteten. Besondere Sorgfalt ist auf die streng isotherme Leitung des Vorganges zu legen. (Große Ofenkapazität, Vorwärmung der eintretenden Dämpfe auf die Reaktionstemperatur u. a.).¹⁾

4. Die untersuchten Präparate

Präparat ZnO(1) [XXXVIII]: 30 g Zinkcarbonat (Merck purum) wurden in einem halbbedeckten Tiegel von etwa 60 cm³ Rauminhalt in einem elektrischen Ofen während 1 Stunde auf die Temperatur von 300° C gebracht und bei dieser Temperatur 2 Stunden gehalten. Hierauf wurde während 1/2 Stunde ohne Änderung der Anordnung auf Zimmertemperatur abgekühlt und das entstandene Zinkoxyd „angeteigt“, d. h. es wurden auf je 1 g Zinkoxyd 2 cm³ Wasser zugesetzt und in einer Reibschale während etwa 10 Minuten verrieben. Der entstehende Brei wurde auf eine Glasplatte in einer Schichtenhöhe von 0,5 cm gestrichen und so während etwa 2 Stunden an der Luft getrocknet. Dann wurde das Zinkoxyd in würfelförmige Stücke von der Kantenlänge 0,5 cm geschnitten, in einem gewöhnlichen Trockenschrank während 1 Stunde bei 105° getrocknet und hierauf in der gleichen Weise wie früher 1 Stunde bei 300° C erhitzt; das Auskühlen erfolgte jetzt in einem gut verschließbaren Pulverglas. Die obige Präparatbezeichnung wird nur auf solche Präparate angewendet werden, die aus der stets gleichen Sendung des Zinkcarbonats (Merck purum) entstanden sind ($\Phi_{300} = 0,99$).

5. Bei der Messung der experimentellen Ergebnisse

wollen wir die folgende Bezeichnungsweise einhalten: a = Menge der bei dem Versuche als Katalysator verwendeten Oxyde [Gramm]; dadurch ist auch gegeben M = Menge dieser Oxyde [Molen]; t = konstante Temperatur des Katalysatorraumes [Grade Celsius]; τ_0 = Anzahl Stunden, die seit dem Beginn des Versuchs und dem Beginn der Beobachtung verstrichen sind; τ_n = Anzahl Stunden, die seit dem Beginn des Versuches und dem Ende der Beobachtung verstrichen sind; es gibt somit $\tau_n - \tau_0$ die Zeitspanne an, auf welche sich innerhalb des Gesamtversuches unsere Daten beziehen. q = lichter Querschnitt des Katalysatorrohres [Quadratcentimeter]; l = Höhe der Katalysatorschicht [Zentimeter]; durch die Größen a , q und l ist das „Schüttgewicht“ des Katalysators bestimmt; $v' = q \cdot l$ [Kubikcentimeter] = Volumen des Katalysatorraumes; v = Volumen von a [Gramm] des Katalysators, wie es sich berechnet, wenn man die Dichten der bei Zimmertemperatur stabil kristallisierenden Oxyde zugrunde legt. $v/v' =$ „Packungsdichte“ des Katalysators = jener

¹⁾ Bezüglich der Anordnung für eine Mischung der eintretenden Gase in einem definierten Verhältnis vgl. F. MERCK u. E. WEDEKIND, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 43.

Bruchteil des gesamten Katalysatorraumes, der von den Oxyden tatsächlich erfüllt ist. c_0' = Anzahl Kubikzentimeter des flüssigen Ausgangsstoffes (z. B. CH_3OH), die pro Stunde dem Katalysatorraum zugeführt wurde; dadurch ist auch gegeben c_0 = Anzahl Mole des flüssigen Ausgangsstoffes, die pro Stunde zugeführt wurden; x = Anzahl Gramm, welche von je 100 g des reaktionsfähigen Stoffes bei dem Durchgang durch den Katalysatorraum zerfallen sind; P = der in der Versuchsanordnung herrschende Gesamtdruck [Atmosphären]. Bezüglich φ und Φ vgl. die Definitionen in Abschnitt 2.

Vollzieht sich der Methanolzerfall nach der Gleichung $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$, so ist $n/o + m/o - 1 = 1 + 2 - 1 = 2$ [vgl. Gleichung (V)].

Die Versuchsreihe A

soll den Einfluß der Zuströmungsgeschwindigkeit des Methanols ($= c_0$ oder c_0'), den Querschnitt q des Katalysatorraumes und die Verwendungsdauer τ des Katalysators auf den katalytischen Wirkungsgrad eines Zinkoxyds prüfen.

Präparat $\text{ZnO}(1)$, $a = 8,14$ [g], $M = 0,100$ [Mol], $t = 300^\circ \text{C}$, $v = 1,5$ [cm^3],
 $P = p_0 = 1$ [Atm.]

Vers.-Nr.	τ_0	τ_n	q	l	v/v'	c_0'	x	φ	Beobacht. ¹⁾
1	1	$2^{1/2}$	1,5	7	0,14	12,0	22,5	1,01	M
2	1	2	1,6	3,5	0,13	7,05	34,7	0,99	F
3	5	$6^{1/2}$	2,0	7	0,11	1,3	83,1	0,72	F
4	3	$4^{1/2}$	2,0	7	0,11	1,9	81	0,99	F
5	1	2	2,0	6	0,13	4,0	50	0,92	K
6	1	3	2,0	7	0,11	4,8	42,7	0,86	K
7	4	$5^{1/2}$	2,0	7	0,11	6,7	36,6	1,01	K
8	$6^{1/2}$	8	2,0	7	0,11	6,8	32,4	0,90	K
9	3	4	2,0	7	0,11	7,5	32	0,96	K
10	9	$10^{1/2}$	2,0	7	0,11	7,7	34,5	1,08	K
11	1	$2^{1/2}$	2,0	7	0,11	8,8	30,3	1,05	F
12	$7^{1/2}$	9	2,0	7	0,11	9,0	30	1,04	F
13	5	6	2,0	6	0,13	9,1	27,5	0,97	K
14	$11^{1/2}$	13	2,0	7	0,11	11,0	23,6	0,96	K
15	14	15	2,0	7	0,11	14,7	13,6	0,75	K
16	1	2	2,0	7	0,11	15,1	13,9	0,87	F
17	1	2	3,3	3,5	0,13	6,45	38,0	1,02	F
18	1	$2^{1/4}$	4,9	2	0,15	10,3	24,8	0,97	F
19	4	$5^{1/2}$	4,9	2	0,15	11,5	23,2	0,97	F
20	1	$2^{1/2}$	4,9	2	0,15	23,2	11,9	0,97	F

Die einzelnen Versuche sind nach steigendem q geordnet, innerhalb des gleichen q nach steigendem c_0' .

¹⁾ F = FEHÉR, K = KOSTELITZ, M = MÖLDNER.

Diese Versuchsergebnisse sind von verschiedenen Beobachtern in verschiedenen Versuchsanordnungen, vor allem auch mit Öfen von verschiedener Wärmekapazität und Art der Temperaturmessung ausgeführt worden. Insbesondere war es uns anfänglich schwierig, bei den Versuchen mit kleiner Zuströmungsgeschwindigkeit einen gleichmäßigen Zufluß zu erzielen, ferner bei den Versuchen mit großer Zuströmungsgeschwindigkeit für einen raschen Ausgleich der durch die Reaktion hervorgerufenen Temperaturschwankungen zu sorgen. Trotzdem zeigen die φ -Werte eine bemerkenswerte Konstanz. Sie weisen im allgemeinen nur geringfügige und unsystematische Abweichungen von einem mittleren Wert $\varphi = 0,99$ auf. Mit diesem Wert berechnen sich alle prozentualen Ausbeuten ($= x$) innerhalb der Grenzen, in welchen wir Zuflußgeschwindigkeit, Querschnitt des Katalysatorraumes und Verwendungsdauer des Katalysators variiert haben, in ausreichender Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. Der Charakter des Wertes φ als Konstante bei diesen und auch einigen anderen Variationen ergibt sich noch mit weit größerer Strenge aus den späteren, an vollkommeneren Anordnungen beobachteten Werten.

Die Versuchsreihe B

soll den Einfluß der Katalysatormenge M auf den katalytischen Wirkungsgrad des gleichen Zinkoxyds beobachten:

Präparat $\text{ZnO}(1)$, $t = 300^\circ$, $P = p_0 = 1$

Nr.	M	τ_0	τ_n	q	l	v/v'	c_0'	x	φ
1	0,050	1	$2\frac{1}{2}$	2,0	3,7	0,10	8,8	15,1	0,94
2	0,088	1	$2\frac{1}{2}$	4,9	2	0,13	5,7	36,8	1,00
3	0,100	$7\frac{1}{2}$	9	2,0	7	0,11	9,0	30	0,99
4	0,150	1	$2\frac{1}{2}$	2,0	11	0,10	10,0	32	0,85
5	0,150	3	$4\frac{1}{2}$	2,0	11	0,10	12,5	29,3	0,96
6	0,240	1	$2\frac{1}{2}$	4,9	5	0,15	13,4	41,8	0,99

Die einzelnen Versuche sind nach steigendem M geordnet. Alle Versuchsergebnisse werden durch den konstanten Wert $\varphi = 0,99$ vollkommen befriedigt.

Die Versuchsreihe C

soll die Abhängigkeit des katalytischen Wirkungsgrades des gleichen Präparates von der Temperatur des Katalysatorraumes feststellen.

Präparat ZnO(1), $a = 8,1$, $M = 0,1$, $q = 2,0$, $l = 8$, $v' = 16$, $v = 1,5$, $v/v' = 0,09$,
 $P = p_0 = 1$

Nr.	t	τ_0	τ_n	c_0'	x	φ
1	240	1	$2\frac{1}{2}$	6,7	0,00	0,00
2	260	$3\frac{1}{2}$	5	8,6	4,7	0,10
3	280	6	$7\frac{1}{2}$	9,2	8,8	0,28
4	280	8	$9\frac{1}{2}$	9,0	8,2	0,26
5	320	1	$2\frac{1}{2}$	12,4	38,7	2,01
6	320	3	$4\frac{1}{2}$	13,1	35,7	1,92
7	340	$5\frac{1}{2}$	$6\frac{1}{2}$	18,1	47,5	3,85

Die Einzelversuche sind nach steigendem t geordnet. Man entnimmt den obigen Daten, daß der katalytische Wirkungsgrad ($= \varphi$) in hohem Maße von der Temperatur des Katalysatorraumes abhängt. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit des φ von t zeigt einen glatten Verlauf. Bei einem bei 300° gemessenen φ bewirkt eine Abweichung von $\pm 1^\circ$ eine Veränderung des φ um etwa $\pm 0,05$. Die Abweichungen, welche die einzelnen, bei konstanten Temperaturen gemessenen φ -Werte (Versuchsreihen A und B) von dem Mittelwert zeigen, sind meist nicht größer als dieser Betrag und sind um so geringer, je besser für eine konstante gut definierte Temperatur gesorgt wird.

Die Versuchsreihe D

soll den Einfluß auf den katalytischen Wirkungsgrad des Methanols feststellen, wenn man diesem bekannte Mengen Argon¹⁾ beimengt.

Präparat ZnO(1), $a = 19,4$, $M = 0,24$, $t = 300$, $\tau_0 = 1$, $\tau_n = 2$, $q = 4,9$,
 $l = 5,0$, $v/v' = 0,15$, $P = 1$

Nr.	c_0'	x	p_0 (CH ₃ OH)	p' (Argon)	φ
1	5,10	50,0	0,23	0,77	1,02
2	9,53	43,3	0,51	0,49	0,97
3	18,2	29,7	0,72	0,28	1,01
4	13,4	41,8	1,00	0,00	0,99

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß selbst beträchtliche Zusätze von Argon auf den katalytischen Wirkungsgrad dieses Präparates ohne nachweisbaren Einfluß sind. Es ist somit auch wahrscheinlich, daß sich bei Verwendung von reinem Methanol ohne Zusätze an dem katalytischen Wirkungsgrad praktisch nichts ändert, wenn $P < 1$, vielleicht innerhalb gewisser Grenzen auch dann, wenn $P > 1$ ist.

¹⁾ Für die kostenlose Überlassung eines reinen Argons, das lediglich 0,5% Stickstoff enthielt, sind wir der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen-A.-G. in Höllriegelskreuth bei München zu großem Danke verpflichtet.

Die Versuchsreihe E

prüft den Einfluß einer Beimischung von Stickstoff zu dem Methanol auf den katalytischen Wirkungsgrad des gleichen Zinkoxyds.

Präparat ZnO(1), $M = 0,24$, $t = 300^\circ$, $q = 4,9$, $l = 5$, $v' = 24,5$, $v = 3,8$,
 $v/v' = 0,15$, $P = 1$

Nr.	τ_0	τ_n	c_0'	x	p_0 (CH ₃ OH)	p_0' (N ₂)	φ
1	1	2	6,1	45,9	0,244	0,756	0,99
2	3	4	7,1	39,4	0,244	0,756	0,98
3	5	6	10,1	41,6	0,580	0,420	0,93
4	7	8	11,3	38,9	0,580	0,420	0,95
5	1	2	13,4	41,8	1,000	0,000	0,99

Der beigemengte Stickstoff hat (selbst in einer Menge von über 75%) den katalytischen Wirkungsgrad φ überhaupt nicht verändert.

Die Versuchsreihe F

prüft in der gleichen Weise den Einfluß einer Beimischung von Wasserstoff zu dem Methanol.

Präparat ZnO(1), $M = 0,24$, $t = 300^\circ$, $q = 4,9$, $l = 5$, $v' = 24,5$, $v = 3,8$,
 $v/v' = 0,15$, $P = 1$

Nr.	τ_0	τ_n	c_0'	x	p_0 (CH ₃ OH)	p_0' (H ₂)	φ
1	1	2	12,6	34,9	0,38	0,62	1,14
2	3	4	11,2	34,8	0,38	0,62	1,01
3	1	2	13,4	41,8	1,00	0,00	0,99

Auch ein Zusatz größerer Mengen von Wasserstoff verändert hier den katalytischen Wirkungsgrad nicht.

Die Versuchsreihe G

prüft in der gleichen Weise den Einfluß einer Beimischung von Kohlenmonooxyd.

Präparat ZnO(1), $M = 0,24$, $t = 300^\circ$, $\tau_0 = 1$, $\tau_n = 2$, $q = 4,9$, $l = 5$, $v' = 24,5$,
 $v = 3,8$, $v/v' = 0,15$, $P = 1$

Nr.	c_0'	x	p_0 (CH ₃ OH)	p_0' (CO)	φ
1	7,65	39,8	0,27	0,73	1,00
2	13,4	41,8	1,00	0,00	0,99

Auch eine beträchtliche Beimischung von Kohlenmonooxyd zu dem Methanol hat hier auf den katalytischen Wirkungsgrad φ keinen Einfluß ausgeübt.

Die Versuchsreihe H

bestimmt den Einfluß einer Beimengung von Kohlendioxyd zu dem Methanol auf den katalytischen Wirkungsgrad.

Präparat ZnO(1), $t = 300^\circ$, $q = 4,9$, $P = 1$

Nr.	M	τ_0	τ_n	l	v/v'	c_0'	x	$p_0(\text{CH}_3\text{OH})$	$p_0'(\text{CO}_2)$	φ
1	0,24	1	2	5	0,15	13,4	41,8	1,00	0,00	0,99
2	0,088	1	2	2	0,13	5,7	36,8	1,00	0,00	1,00
3	0,088	3	4	2	0,13	8,1	30,6	0,27	0,73	2,06
4	0,088	1	2	2	0,13	4,3	53,6	0,27	0,73	2,28
5	0,088	5	6	2	0,13	15,3	22,2	0,501	0,499	2,29
6	0,24	1	2	5	0,15	8,4	64,3	0,244	0,756	2,35
7	0,24	3	4	5	0,15	19,9	56,3	0,75	0,25	2,49
8	0,088	7	8	2	0,13	20,1	26,6	0,71	0,29	2,64
9	0,088	9	10	2	0,13	21,3	25,8	0,71	0,29	2,71

Die einzelnen Versuche innerhalb dieser Versuchsreihe sind nach steigenden φ -Werten geordnet.

Den Ergebnissen der Versuchsreihe H entnimmt man, daß ein Zusatz von Kohlendioxyd von sehr großem Einfluß auf den katalytischen Wirkungsgrad ist. Kohlendioxyd erhöht in allen Fällen diesen Wirkungsgrad. Schon geringe Mengen bewirken hier einen beträchtlichen Anstieg; bei dem Zusatz größerer Mengen wird zwar ein noch größerer Anstieg erreicht, jedoch ist der dadurch erzielte weitere Zuwachs der katalytischen Belebung nicht mehr so beträchtlich.

Die Versuchsreihe I

befaßt sich mit der Untersuchung des Einflusses einer Beimengung von Wasserdampf zu dem Methanol.

Präparat ZnO(1), $M = 0,1$, $t = 300^\circ$, $q = 4,9$, $l = 2$, $v/v' = 0,15$, $P = 1$

Nr.	τ_0	τ_n	c_0'	x	$p_0(\text{CH}_3\text{OH})$	$p_0'(\text{H}_2\text{O})$	φ
1	4	$5\frac{1}{2}$	11,5	23,2	1,00	0,00	0,97
2	1	$2\frac{1}{2}$	12,3	5,43	0,75	0,25	0,25
3	$3\frac{1}{2}$	5	8,4	7,52	0,75	0,25	0,24
4	6	$7\frac{1}{2}$	9,6	5,90	0,50	0,50	0,25
5	$8\frac{1}{2}$	10	6,93	6,50	0,25	0,75	0,30
6	12	$13\frac{1}{2}$	9,9	23,2	1,00	0,00	0,87
7	$14\frac{1}{2}$	16	13,1	20,9	1,00	0,00	0,93

Die Einzelversuche Nr. 1 bis Nr. 5 sind nach steigenden $p_0'(\text{H}_2\text{O})$ geordnet. Nach Beendigung dieser Versuche wurde über den gleichen Katalysator wieder reiner Methanoldampf geleitet, wobei die unter Nr. 6 und 7 angegebenen Beobachtungen gemacht wurden.

Den Ergebnissen der Versuchsreihe I entnimmt man, daß ein Zusatz von Wasserdampf ebenfalls von sehr großem Einfluß auf den katalytischen Wirkungsgrad ist. Wasserdampf erniedrigt in allen Fällen diesen Wirkungsgrad. Die obigen Versuche lassen vermuten, daß die Erniedrigung wenig davon abhängt, ob man kleine oder große Wasserdampfmenngen zusetzt. Ein mit Wasserdampf vergifteter Katalysator belebt sich wieder auf seinen ursprünglichen Wert, wenn man über denselben längere Zeit reines Methanol leitet.

Die Versuchsreihe K

untersucht den Einfluß von Beimengungen, die aus zwei Komponenten ($\text{CO}_2 + \text{CO}$ bzw. $\text{CO}_2 + \text{Argon}$) bestehen.

Präparat $\text{ZnO}(1)$, $M = 0,24$, $t = 300^\circ$, $\tau_0 = 1$, $\tau_n = 2$, $q = 4,9$, $l = 5,0$,
 $v/v' = 0,15$, $P = 1$

Nr.	c_0'	x	$p_0 (\text{CH}_3\text{OH})$	$\pi_0 (\text{CO}_2)$	$\pi_0 (\text{CO})$	$\pi_0 (\text{Argon})$	φ
1	7,00	49,3	0,23	0,10	0,67	0,00	1,38
2	6,75	49,6	0,23	0,10	0,00	0,67	1,33
3	13,4	41,8	1,00	0,00	0,00	0,00	0,99

Mit π_0 sind die Partialdrucke der Gase bei dem Eintritt in den Katalysator bezeichnet.

Das Kohlendioxyd zeigt auch bei diesen Versuchen, so wie bei der Versuchsreihe H, eine belebende Einwirkung auf den Katalysator. Ein Zusatz von Kohlenmonooxyd oder ein Zusatz von Argon ändern daran nichts; die beiden letzteren verhalten sich hier untereinander praktisch identisch.

6. Zusammenfassung und Erörterung der Ergebnisse

Zur Kennzeichnung der katalytischen Eigenschaften eines Präparates gegenüber einer einsinnig verlaufenden Zerfallsreaktion wird die Größe des „katalytischen Wirkungsgrades“ $= \varphi$ eingeführt. Für Vergleichszwecke werden die Maße für eine Normalanordnung festgelegt; der in dieser Anordnung gemessene Wirkungsgrad soll als „katalytischer Wirkungsgrad in der Normalanordnung“ $= \Phi$ bezeichnet werden.

Die von uns stets an dem gleichen Zinkoxydpräparat gemessenen φ -Werte erwiesen sich als streng reproduzierbare Konstanten, welche innerhalb der von uns eingehaltenen Variationsgrenzen, unabhängig von der Menge, Verwendungsdauer und von der Form (Länge, Querschnitt, Packungsdichte) des Zinkoxyds, sowie von der Zufluß-

geschwindigkeit des Methanols und auch der Beimengung von Argon, Stickstoff, Kohlenmonooxyd und Wasserstoff waren und demzufolge wohl auch von der Größe des Gesamtdruckes. Hingegen ist die Reaktionstemperatur, sowie die Beimengung von Kohlendioxyd oder Wasserdampf von größtem Einfluß auf den katalytischen Wirkungsgrad. Eine Erhöhung desselben wird durch Temperatursteigerung oder durch Beimengung von Kohlendioxyd, eine Erniedrigung wird durch Beimengung von Wasserdampf bewirkt.

Für unser Präparat $\text{ZnO}(1)$ läßt sich für den Zerfall $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ der Wert $\Phi_{300} = 0,99$ angeben. Aus der weitgehenden Konstanz der φ -Werte auch bei variierender Größe der Berührungsfläche zwischen den Wandungen des Katalysatorraumes und dem Katalysator muß gefolgert werden, daß von diesen Berührungsflächen keine nennenswerten Einflüsse auf den gemessenen katalytischen Wirkungsgrad ausgeübt werden.

Aus der Konstanz des φ auf einen monomolekularen Reaktionsmechanismus zu schließen, ist zwar sehr naheliegend, ein solcher Rückschluß muß aber insofern mit Vorsicht vorgenommen werden, als die Untersuchungen von H. DOHSE¹⁾ gezeigt haben, „daß der Methanolzerfall am Zinkoxyd eine Folgereaktion von zwei Stufen ist. In der ersten Stufe wird Formaldehyd gebildet, der in der zweiten Stufe in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerfällt“, „dabei wird gefunden, daß beide Stufen am Kontakt monomolekular verlaufen“.

Schließlich dürfte es kein Zufall sein, daß gerade die beiden Gase Kohlendioxyd und Wasser, welche unter geeigneten Umständen befähigt sind mit dem Zinkoxyd Additionsverbindungen zu bilden (ZnCO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$), auch diejenigen sind, welche den katalytischen Wirkungsgrad des Zinkoxyds beeinflussen, während dies bei Argon, Stickstoff, Kohlenmonooxyd und Wasserstoff nicht der Fall ist. Bei unseren diesbezüglichen Beobachtungen war die Temperatur des Katalysatorraumes zu hoch bzw. der Partialdruck des Kohlendioxyds oder Wasserdampfes zu niedrig, um das Gleichgewicht in der Richtung einer vollständigen Umwandlung des Zinkoxyds in stabiles kristallisiertes

¹⁾ H. DOHSE, Z. phys. Chem. (B) 8 (1930), 159; vgl. hierzu ADKINS u. PERKINS, Journ. physical. Chem. 32 (1928), 221; SMITH u. HAWK, Journ. physical. Chem. 32 (1928), 415; STORCH, Journ. physical. Chem. 32 (1928), 1743; LEWIS u. FRÖHLICH, Ind. eng. Chem. 20 (1928), 285; AUDIBERT u. RAINEAU, Ind. eng. Chem. 20 (1928), 1105; HOFFMANN u. DODGE, Ind. eng. Chem. 21 (1929), 1056; vgl. ferner auch SCHWAB u. PIETSCH, Z. phys. Chem. (B) 1 (1928), 385.

Zinkcarbonat bzw. Zinkhydroxyd zu verschieben. Die Affinität dieser Additionsreaktionen waren also zwar noch negativ, aber nicht mehr sehr von Null oder kleinen positiven Werten verschieden. Es scheinen dies die Bedingungen zu sein, unter welchen der katalytische Wirkungsgrad eines Metalloxyds von beigemengten Gasen am stärksten dauernd beeinflußt wird.

Es liegen nahezu abgeschlossene Untersuchungsreihen über die Abhängigkeit des katalytischen Wirkungsgrades von der Herstellung des Zinoxys sowie von Mischkatalysatoren mit Zinkoxyd vor, über welche Ergebnisse voraussichtlich in einer der nächsten Veröffentlichungen dieser Abhandlungsreihe berichtet werden wird.

Prag, *Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1931.

Beiträge zum Studium konzentrierter Elektrolytlösungen

Über die Angreifbarkeit von Halogeniden mittels Chromsäure-Schwefelsäure in konzentrierten Elektrolytlösungen

Von M. BOBTELSKY und R. ROSOWSKAJA-ROSSIENSKAJA

Mit 9 Figuren im Text

I. Einleitende Bemerkung

In einer Reihe von Arbeiten wurde der Versuch gemacht, in das Gebiet der konzentrierten Neutralsalzlösungen einzudringen und die Eigenschaften der letzteren, wie sie sich in chemischen Prozessen kundgeben, zu studieren. Diese Arbeit hat den Zweck, zu zeigen wie man durch die Gegenwart von hochkonzentrierten wäßrigen, neutralen Elektrolytlösungen Zustände schaffen kann, um Prozesse allgemein chemischer, chemisch-technischer oder analytisch-chemischer Natur günstig ablaufen zu lassen.

Es handelt sich in unserem Fall um die Möglichkeit der Isolierung geringer Mengen Brom (aus Bromiden) in Gegenwart hochkonzentrierter Chloridlösung. Wir stützen uns dabei auf die von uns gewonnenen Aufklärungen über die Reaktionsgeschwindigkeit von Oxydator + Br' in konzentrierten Elektrolytlösungen.¹⁾

Bekanntlich wird das Brom aus den Endlaugen der Kaliindustrie gewonnen, die praktisch hochkonzentrierte $MgCl_2$ -Lösungen darstellen, in denen geringe Mengen von $MgBr_2$ vorhanden sind. Wir haben also ein konzentriertes Neutralsalzmilieu, aus dem das Brom entfernt werden soll. Hätten wir einen Oxydator, der in diesem Milieu nur das Br' und gar kein Cl' angreift, so wäre die Frage der Bromisolierung lediglich eine Frage der Oxydationsgeschwindigkeit von Br' in einem konzentrierten Neutralsalzmilieu und wir hätten einfach unsere früher gesammelten Erfahrungen über Oxydator + Br' auf diese Bedingungen zu übertragen. Nun ist aber das Oxydationspotential: Oxydator + Cl' von der Chloridkonzentration in Lösung abhängig. Andererseits dient die $MgCl_2$ -Lösung als

¹⁾ M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 137; **182** (1929), 74.

Neutralsalzmilieu auch für diesen Prozeß und beseitigt in hohen Konzentrationen auch hier die Hindernisse, die der Cl' -Oxydation im Wege stehen. Die Chancen werden also größer, daß bei der Br' -Oxydation auch das Cl' angegriffen wird.

Als Oxydator bei den Versuchen der Br' -Oxydation verwendeten wir die Chromsäure. Ihre oxydierende Wirkung auf eine verdünnte Bromidlösung beginnt bei gewöhnlicher Temperatur erst in einem stark konzentrierten Neutralkörpermilieu. Kein zweites Salz weist eine so hohe Löslichkeit in Wasser auf, wie die Schwefelsäure. Die Oxydation des Broms beginnt erst in einer einigermaßen konzentrierten schwefelsauren Lösung mit merklicher Geschwindigkeit abzulaufen (vgl. weiter unten).

Da wir es in unserem konkreten Fall mit konzentrierten MgCl_2 -Lösungen zu tun haben, so haben wir bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure mit einem Gemisch von zwei Neutralelektrolyten zu rechnen.

2. Arbeitsgebiet

Wir begrenzen zunächst das Untersuchungsgebiet auf konzentriertere MgCl_2 -Lösungen, die als Ausgangsstelle von besonderer Wichtigkeit zur Bromgewinnung sind. Soweit durch die Gegenwart von anderen Salzen in Lösung Nebenerscheinungen hervorgerufen werden können, sollen diese zum Schluß der Arbeit eine besondere Berücksichtigung finden. Im Falle des MgCl_2 haben wir zwei Konzentrationsgebiete zu unterscheiden (vgl. später Diagramm 6). Erstens das untere Konzentrationsgebiet: Die obere Grenze dieses Gebietes liegt bei etwa 0,75 n- MgCl_2 -Lösung. Bis zu dieser MgCl_2 -Konzentration wird bei mittleren Schwefelsäurekonzentrationen in Lösung das Cl' praktisch nicht angegriffen. Es wird dabei vorausgesetzt, daß in Lösung keine spezifische Valenzkatalysatoren, wie z. B. Mn^{++} vorhanden sind.¹⁾ In diesem Gebiet funktioniert das MgCl_2 nicht als Beschleuniger, sondern sogar als Verzögerer (vgl. Diagramm 8) und die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses wird durch die konzentrierte Schwefelsäure in Lösung besorgt. Das zweite Konzentrationsgebiet der Schwefelsäure beginnt bei der früher erwähnten Grenze nach oben hin. Die Cl' -Angreifbarkeit steigt hier proportional der Magnesiumchloridkonzentration in Lösung.

¹⁾ M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 88.

3. Arbeitsweise

Alle bei der Ausführung dieser Arbeit verwendeten Reagentien waren Kahlbaumpräparate „chemisch rein“ oder „zur Analyse“.

Die meisten hier ausgeführten Versuche wurden in einem Reaktionskölbchen von etwa 60 cm³ Inhalt, das mit einem eingeschliffenen Zu- und Ableitungsrohr versehen war, ausgeführt. In dieses Kölbchen, das im Thermostaten steht (Temperaturgenauigkeit 0,1—0,2°), wurden die festgelegten Mengen in Kubikzentimetern der verschiedenen Stoffe — mit Ausnahme von Chromsäure, die erst später bei Beginn der Reaktion hinzugefügt wird — gegeben. Kohlensäure strömt aus einer Bombe, die mit Reduzierventil versehen ist, über zwei Waschflaschen, passiert dann die Kapillare eines Gasströmungsmessers und wird zum Einleitungsrohr des Reaktionskölbchens abgeleitet. Das später im Kölbchen befreite Halogen strömt zusammen mit dem CO₂ durch das Ableitungsrohr über einen 3-Wegehahn zu einer der zwei Absorptionsflaschen, die mit einer KJ-Lösung versehen sind. Das ausgeschiedene Jod wird mit Thio-sulfat bestimmt. Nachdem die Flüssigkeit des Kölbchens die Temperatur des Thermostaten angenommen hat, wird die nötige Menge Chromsäure aus einem zweiten Gefäß im Thermostaten entnommen, in das Kölbchen gegeben, abgestöpselt, durchgemischt und mit Stoppuhr der Beginn der Reaktion festgelegt. Die ausgetriebene Halogenmenge wird zeitlich verfolgt. Die Strömungsgeschwindigkeit der Kohlensäure ist konstant, und zwar 2 cm³ pro Sekunde.

Im Falle, wo die zeitlich ausgetriebene Halogenmenge sehr gering ist, wurden an Stelle des früher angeführten Reaktionskölbchens waschflaschenähnliche Reaktionszylinder von dreifachem Volumen verwendet.

4. Abhängigkeit der Br'-Oxydationsgeschwindigkeit von der Chromsäure- sowie Schwefelsäurekonzentration in Lösung

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir feststellen können, daß die Reaktion zwischen HBr und CrO₃ eine bimolekulare ist, sie ist sowohl der Brom- als auch der Chromsäurekonzentration in Lösung direkt proportional. Für bestimmte Schwefelsäurekonzentrationen in Lösung trifft es wirklich zu. Um die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen zu studieren, wurden mehrere Versuche von folgender Zusammensetzung bei 20° ausgeführt:

¹⁾ M. BOBTESKY u. A. ROSENBERG, l. c.

5 cm³ 2/n-KBr-Lösung + 5 cm³ x norm. Chromsäurelösung + y cm³ 18,7 n-Schwefelsäurelösung + (40 - y) cm³ Wasser. Das Gesamtvolumen war überall gleich 50 cm³.

Die Endkonzentration der Schwefelsäure in der Lösung war 7,5; 11,2 bzw. 15 normal. Die Chromsäuremenge in Lösung variierte zwischen 2- und 14fachem Überschuß der theoretisch notwendigen Menge.

Wir beschränken uns auf eine diagrammatische Wiedergabe des zeitlichen Verlaufs der Brom austreibung in den verschiedenen Fällen. Wie das Diagramm 1 zeigt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur in

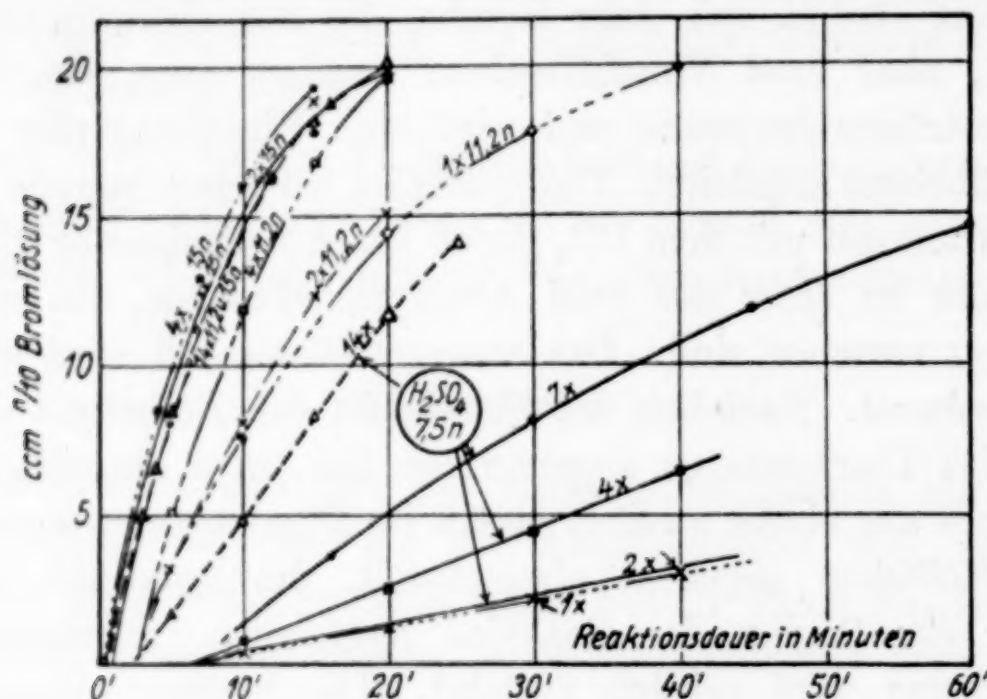


Fig. 1

7,5 n schwefelsaurer Lösung der Chromsäurekonzentration in Lösung proportional. In 11,2 n-Lösung ist die Oxydationsgeschwindigkeit kaum noch von der Chromsäurekonzentration abhängig. Versucht man den Reaktionsverlauf den zeitlich ausgetriebenen Brommengen nach beurteilt, wiederzugeben, so läßt sich allgemein feststellen: Der Reaktionsverlauf, des ersten Teiles des Prozesses kann durch eine katalytische Formel ($K_0 = x/t$) annähernd wiedergegeben werden, für den letzten Teil des Prozesses paßt meistens die monomolekulare Formel ($K = 1/t \lg a/a - x$) besser. Die katalytische Formel gilt besonders für verdünntere schwefelsaure Lösungen. Je konzentrierter die Lösung an Schwefelsäure wird, um so mehr wird schon von Anfang an die katalytische Periode ausgeschaltet.

Mit steigender Konzentration der Schwefelsäure in Lösung werden die Hindernisse, die der Bromoxydation im Wege stehen, immer mehr und mehr beseitigt. Je weniger der Bromoxydationsprozeß auf weitere Zunahme der Schwefelsäurekonzentration reagiert,

um so weniger empfindlich ist er auch auf die Chromsäurekonzentration in Lösung. Im Gebiete konzentrierterer schwefelsaurer Lösungen ist also die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenem Chromsäuregehalt in Lösung annähernd gleich groß (überall läßt sich die monomolekulare Formel verwenden). Die Reaktion ist monomolekular in bezug auf Bromwasserstoff und sozusagen nullmolekular in bezug auf Chromsäure.

Im Diagramm 2 sind für eine Reihe von Versuchen die Zeiten eingetragen, in denen $\frac{1}{3}$ des gesamten Prozesses abgelaufen ist. Die Versuche wurden bei 20° mit variierender Schwefelsäurekonzentration, sowie mit 2-, 4- und 14fachem Überschuß an Chromsäure ausgeführt. Die allgemeine Zusammensetzung der Versuche war dieselbe wie früher.

Alle Kurven ohne Ausnahme zeigen denselben Charakter. Jede Kurve läßt sich in zwei Teile zerlegen: in einen vertikalen und einen horizontalen. Im horizontalen Teil ist die Rolle sowohl der Schwefelsäure- als auch der Chromsäurezunahme nur gering. Gehen wir zum vertikalen Teil der Kurven über.

In diesem Schwefelsäurekonzentrationsgebiet reagiert der Prozeß unverkennbar ganz anders auf die Zunahme von Schwefelsäure als später bei höherer Schwefelsäurekonzentration. Auch die Chromsäureempfindlichkeit ist in diesem empfindlichen Gebiet eine große. Nehmen wir die Zeiten, in denen je $\frac{1}{3}$ des Prozesses in 7,5 norm. schwefelsaurer Lösung abgelaufen ist, so erweisen sie sich der Chromsäurekonzentration in Lösung umgekehrt proportional (selbst bei 14fachem Überschuß an Chromsäure). Infolge der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Gebiet konnten keine weiteren Versuchsmessungen bei noch niedriger Konzentration an Schwefelsäure in Lösung mit verschiedenen Chromsäuremengen ausgeführt werden. Übrigens zeigt auch das Diagramm 1 dieselbe Abhängigkeit von der Chromsäurekonzentration. Selbstverständlich müssen die Vergleiche mit haarscharf genau gleich konzentrierter schwefelsaurer Lösung ausgeführt werden. Diagramm 3 zeigt uns dasselbe Bild, nur wurde an Stelle von Normalitäten die Konzentration der Schwefelsäure in Mol Wasser

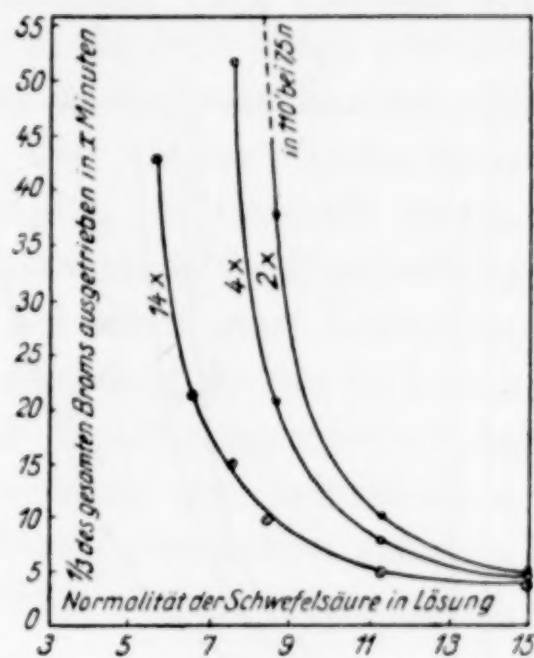


Fig. 2

auf ein Molekül Schwefelsäure ausgedrückt. Im Unterschied von Diagramm 2, wo der untere Teil der Kurven nicht weiter verfolgt werden kann, ist er hier bis fast zu Null Wasser zu verfolgen. Aus dem Diagramm 3 ist zu entnehmen, daß der Übergang vom horizontalen zum vertikalen Ast der Kurven mit Zunahme von Chromsäure sozusagen die Schwefelsäure kompensiert.

Führt man eine Versuchsreihe mit 14fachem Überschuß an Chromsäure und wechselnden Konzentrationen von Schwefelsäure in Lösung bei 0° , 20° und 40° aus und bestimmt die Zeiten der „ $\frac{1}{3}$ -Reaktion“, so bekommt man die Kurven des Diagramms 4.

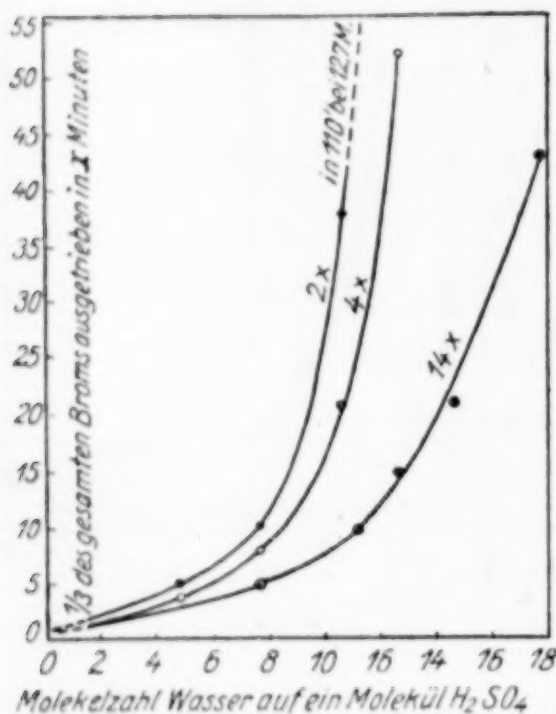


Fig. 3

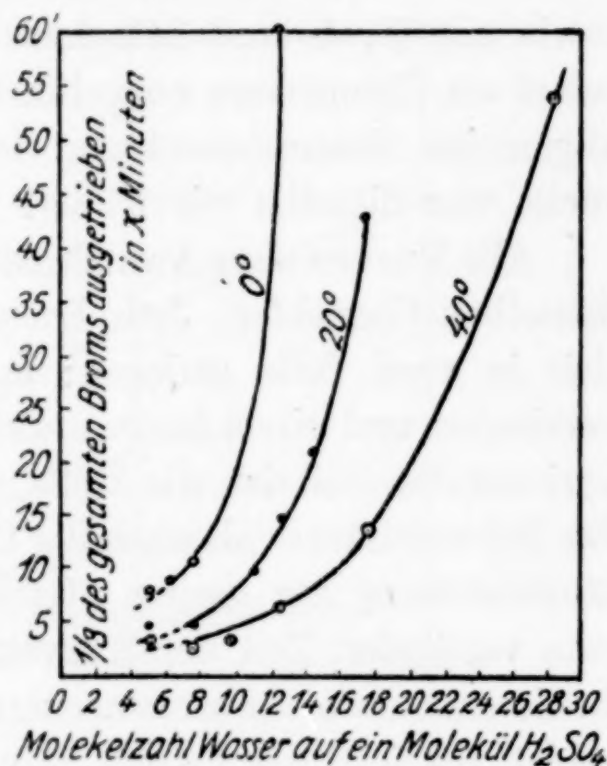


Fig. 4

Das Bild bleibt bei den verschiedenen Temperaturen im wesentlichen unverändert. Steigerung von Temperatur (40°) scheint sich nach derselben Richtung wie Steigerung der Chromsäurekonzentration in Lösung auszuwirken: der horizontale und der vertikale Teil der Kurven scheinen mehr kontinuierlich ineinander überzugehen. (Über die Erklärung dieser Erscheinung vgl. nachfolgenden Bericht.)

Daß das gesamte Bild durch keine Nebenerscheinungen, wie z. B. durch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Bromwasserstoff, irgendwie beeinflußt wird, haben wir uns dadurch vergewissert, daß die hochkonzentrierte, von uns verwendete Schwefelsäure selbst nach stundenlanger Einwirkung auf Bromwasserstoff unter unseren Arbeitsbedingungen keine Spur Brom befreite.

5. Die Cl'-Angreifbarkeit des Magnesiumchlorids in einem Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch

Wie wir in einer früheren Arbeit¹⁾ zeigen konnten, ist die Cl'-Angreifbarkeit von Chloriden verschiedener Kationen bei gleicher Konzentration der Chloride und gleichem Chromsäure-Schwefelsäuregehalt in Lösung von Kation zu Kation ganz verschieden. Ohne auf diese allgemeine Frage, die zum Teil dort behandelt wurde, zum Teil aber in einer weiteren Arbeit eine ausführliche Klärung finden wird, einzugehen, wollen wir in unserem speziellen Fall die Cl'-Angreifbarkeit von Magnesiumchloridlösungen in Chromsäure-Schwefelsäuregemischen näher untersuchen, da diese Frage praktisch bei der Br'-Oxydation in Chloridlösungen in Betracht kommt. Wir müssen dabei darauf Rücksicht nehmen, daß wir die Konzentration sowohl des MgCl_2 als auch der $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ im Gemisch beliebig variieren können. Wie wir aus den Diagrammen 2—4 entnehmen, beginnt die rasche Br'-Oxydation erst bei einer ganz bestimmten Schwefelsäurekonzentration in Lösung. Nachdem sie die kritische Konzentration überschritten hat, ist die Reaktionsgeschwindigkeit ziemlich unempfindlich auf weitere Steigerung der Schwefelsäurekonzentration in Lösung. Hohe Chromsäurekonzentration verschiebt den Knickpunkt etwas weiter in das Gebiet weniger konzentrierter schwefelsaurer Lösung.

Wie sind nun die Verhältnisse, wenn außer der Chromsäure-Schwefelsäure, noch größere Mengen MgCl_2 in der Lösung vorhanden sind? — Um die Frage des Einflusses der MgCl_2 auf die Br'-Oxydationsgeschwindigkeit zu klären, müssen wir zunächst die Frage der Cl'-Angreifbarkeit von MgCl_2 -Lösungen verschiedener Konzentrationen aufklären. Zu diesem Zwecke haben wir Versuchsreihen bei 0°, 20° und 40° mit MgCl_2 - CrO_3 - H_2SO_4 -Gemischen ausgeführt. Die Zusammensetzung eines jeden Versuches war folgende:

3 bzw. 6 cm³ 6 n- CrO_3 -Lösung + 5 bzw. 10 cm³ konz. H_2SO_4 + x cm³ 8 n- MgCl_2 -Lösung + y cm³ Wasser.

Das Gesamtvolumen war in allen Versuchen annähernd gleich 50 cm³. Die MgCl_2 -Menge variierte zwischen 5 und 30 cm³ 8 norm. Lösung. Arbeitet man mit 5 cm³ H_2SO_4 , so liegt man mit der Schwefelsäurekonzentration weit unter dem Umbiegungspunkt der Kurven der Diagramme 2—4, trotzdem findet man, daß in allen von uns untersuchten Fällen ohne Ausnahme, unabhängig davon

¹⁾ M. BOBTESKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 74.

ob wir 5 oder 10 cm³ konz. Schwefelsäure verwenden, der zeitliche Verlauf der Cl'-Angreifbarkeit sowie die Endzahlen des angegriffenen Chlors von der Chromsäurekonzentration in Lösung unabhängig sind.

Viel komplizierter ist die Abhängigkeit der zeitlich angegriffenen Chlormenge sowie die Endwerte der Cl'-Angreifbarkeit von der Schwefelsäurekonzentration in Lösung. Diagramm 5 gibt uns zunächst ein Bild über den zeitlichen Verlauf der angegriffenen Chlor-

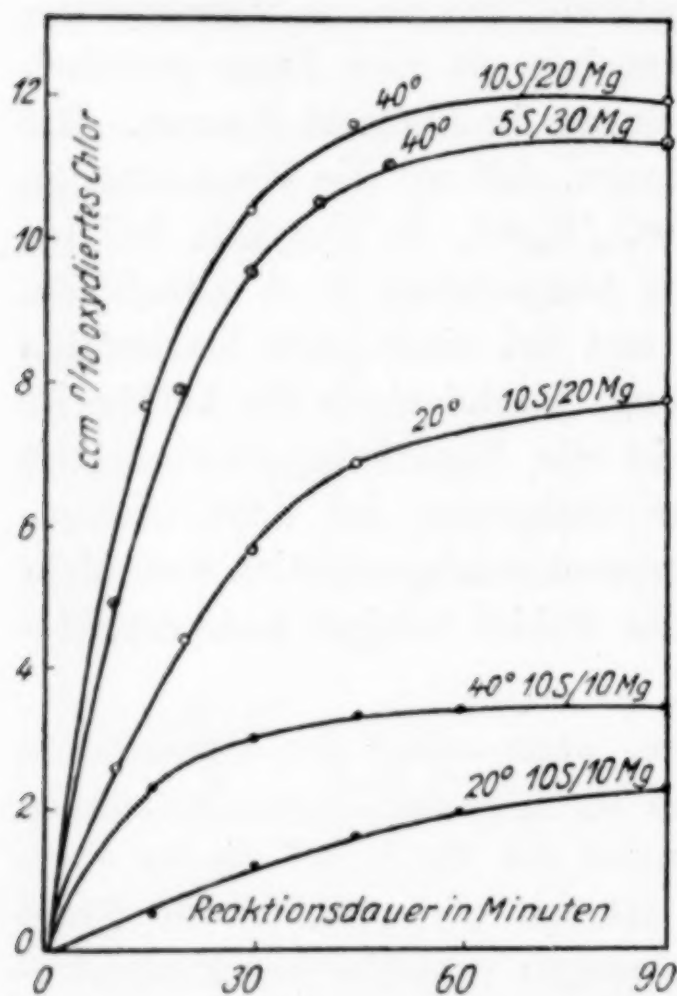


Fig. 5

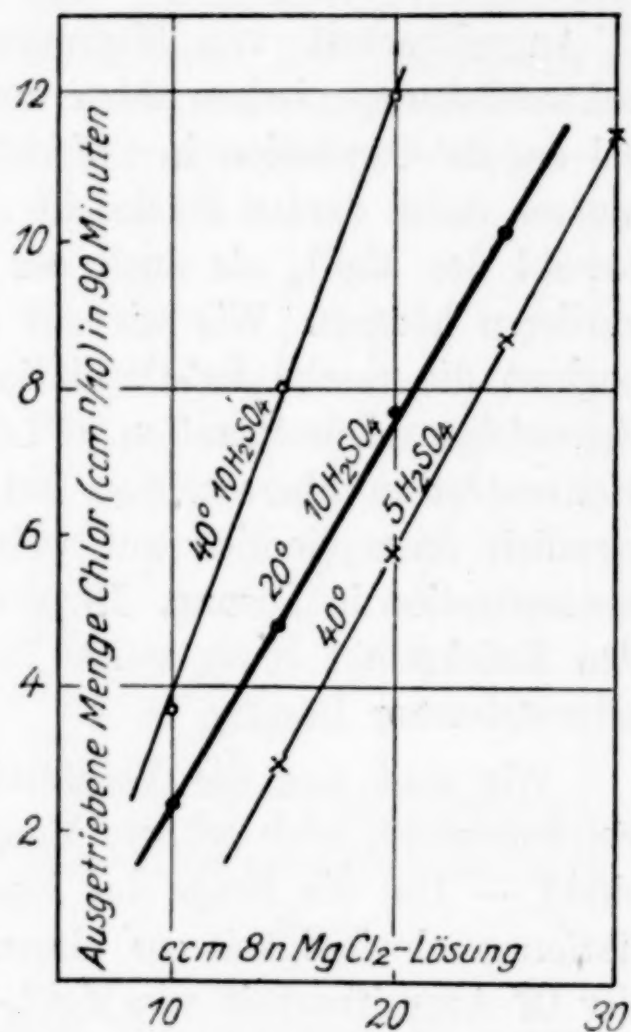


Fig. 6

menge in einigen typischen Fällen mit 6 cm³ 6 n-CrO₃-Lösung („S“ bedeutet Kubikzentimeter konzentrierte Schwefelsäure, „Mg“ — cm³ 8 n-MgCl₂-Lösung). Wie man sieht, nehmen alle Kurven nach einer bestimmten Reaktionsdauer einen ausgesprochen horizontalen Verlauf an. Je höher die Temperatur ist, um so rascher erreicht die angegriffene Cl₂-Menge ein ganz bestimmtes und genau definiertes Maximum. Von nun an hört die angreifende Wirkung der Chromsäure auf das Chlorid ganz auf. Die in den verschiedenen Fällen im Maximum angegriffene Cl₂-Menge hängt von der Temperatur, der Schwefelsäure- sowie Magnesiumchloridkonzentration in Lösung ab. Aus dem Diagramm 5 läßt sich ent-

nehmen, daß in allen Fällen die Cl' -Angreifbarkeit nach 30 bis 60 Minuten eingestellt wird. Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn man z. B. mit 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und wenig MgCl_2 -Lösung arbeitet. Die Cl' -Angreifbarkeit verläuft im letzten Fall mit einer kaum meßbaren Geschwindigkeit. Soweit Messungen (es werden nur Spuren Cl' angegriffen) überhaupt ausführbar sind, ist der Verlauf scheinbar katalytisch ($K_0 = x/t$). In allen denjenigen Fällen, wo die Cl' -Angreifbarkeit mit einer zeitlich meßbaren Geschwindigkeit abläuft, strebt die insgesamt angegriffene Cl_2 -Menge einem, von der Zusammensetzung der Lösung abhängigen, genau definierten Endwert zu. Manche solche Endwerte lassen sich aus dem Diagramm 5 entnehmen. Bestimmt man solche Endzahlen (der Vorsicht halber haben wir als Endzahl die in 90 Minuten ausgetriebene Chlormenge genommen) für die verschiedenen von uns in Betracht kommenden und mit praktisch meßbaren Geschwindigkeiten ablaufenden Fälle, so erhält man die verschiedenen Werte des Diagramms 6. In allen Fällen ohne Ausnahme sind die Endzahlen der Cl' -Angreifbarkeit der MgCl_2 -Konzentration in Lösung direkt proportional.¹⁾

Viel komplizierter erscheint die Abhängigkeit der Cl_2 -Endzahlen von der Schwefelsäurekonzentration in Lösung zu sein. Vergleicht man die Geraden des Diagramms 6 mit 5 und 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure bei 40° , so sieht man, daß die Schwefelsäurezunahme mehr eine Parallelverschiebung als eine Änderung der Richtung der Geraden hervorruft. Die Zunahme der Schwefelsäurekonzentration in Lösung vergrößert also die Endzahlen der Cl' -Angreifbarkeit um einen bestimmten Faktor, der von der MgCl_2 -Konzentration in Lösung unabhängig ist. Der Temperaturfaktor der Cl_2 -Endzahlen scheint, bei gleicher Schwefelsäurekonzentration in Lösung, mit zunehmender MgCl_2 -Konzentration in Lösung zu steigen. Will man also bei der Bromtrennung möglichst wenig Cl_2 mitbekommen, so arbeitet man in Gegenwart konzentrierter MgCl_2 -Lösung bei niedriger Temperatur günstiger als bei höherer. Bei 0° werden die Endzahlen nur nach ganz langer Reaktionsdauer erreicht. Das Arbeiten bei 0° bietet sonst keinen Vorteil. Von der Chromsäurekonzentration ist die Cl' -Angreifbarkeit ganz unabhängig.

¹⁾ Vgl. M. BOBTESKY, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 196.

6. Einfluß von MgCl_2 auf die Bromoxydationsgeschwindigkeit in Chromsäure-Schwefelsäure-Gemisch

Diagramm 7 gibt den zeitlichen Verlauf der Br' -Oxydation in den verschiedenen Fällen wieder. Es muß dabei auf die gleichzeitige Cl' -Angreifbarkeit Rücksicht genommen werden. Die reinen Bromwerte, die in das Diagramm eingetragen wurden, wurden nach Abzug des gleichzeitig angegriffenen Chlors berechnet. In allen Versuchen war das Gesamtvolumen gleich 50 cm^3 . Jeder Versuch enthielt 6 cm^3 6 n-CrO_3 -Lösung, außerdem von $10\text{--}30 \text{ cm}^3$ 8 n-MgCl_2 -Lösung. Die Wirkung der Zugabe von 10 cm^3 8 n-MgCl_2 -Lösung

auf die Br' -Oxydationsgeschwindigkeit war in allen Fällen von

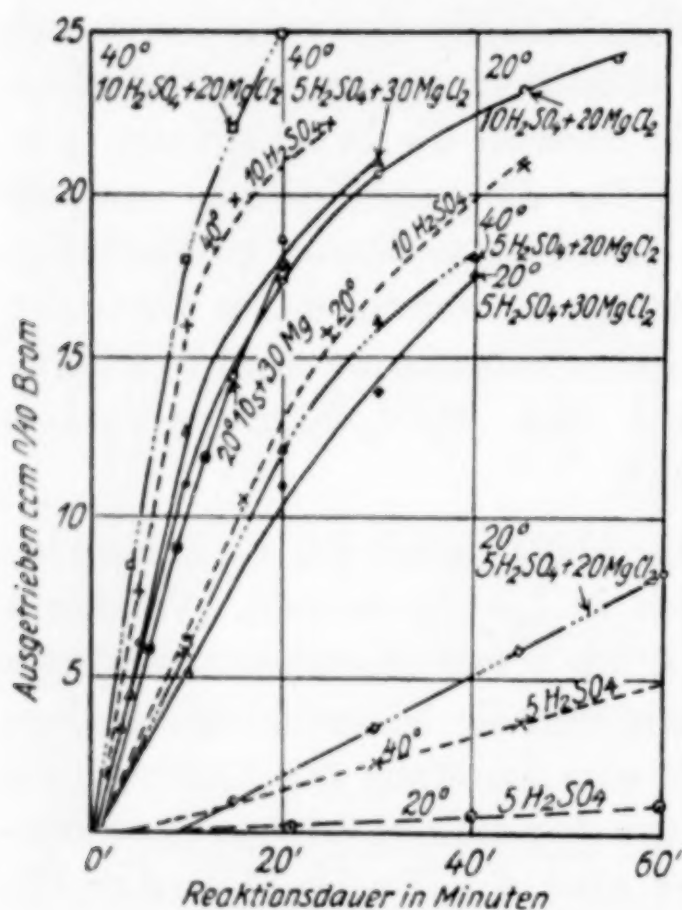


Fig. 7

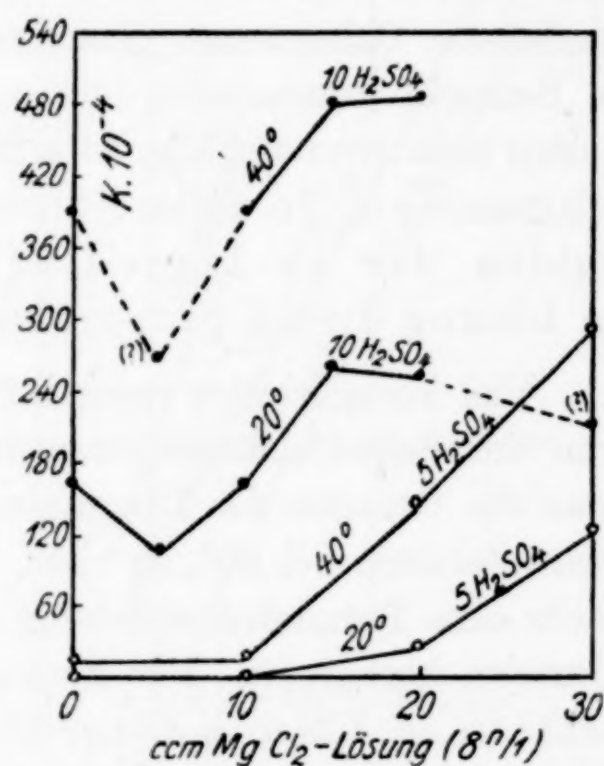


Fig. 8

der Schwefelsäurekonzentration in Lösung unabhängig gleich Null. Noch kleinere MgCl_2 -Mengen wirken überall verzögernd.¹⁾ Geht man mit der MgCl_2 -Menge herauf, so erzielt man die größten Effekte in Gegenwart von 5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure. Das trifft sowohl für 20° als auch für 40° zu. Mit 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure sind die MgCl_2 -Effekte dagegen nur sehr gering.

Berechnet man für die verschiedenen Reaktionszeiten für jeden Versuch die reinen Bromwerte durch Abzug des gleichzeitig angegriffenen Chlors, so ergeben sich in den meisten Fällen, nach der monomolekularen Formel berechnet, gute Konstanten. (Dort wo die monomolekulare Formel keine gute Konstanz ergab, haben wir

¹⁾ M. BOBTELSKY, l. c.

in der Nähe des betreffenden Punktes des Diagramms 8 ein Fragezeichen eingetragen.) Man könnte die Frage aufwerfen, ob nicht eine gegenseitige Beeinflussung (Induktion) beider gleichzeitig laufenden Oxydationsprozesse stattfindet. Zur Klärung der Frage haben wir in mehreren Versuchen einmal die Br'-Oxydationsgeschwindigkeit, das andere Mal die Cl'-Oxydationsgeschwindigkeit getrennt und zuletzt die Ergebnisse bei gleichzeitiger Br'- und Cl'-Oxydation verfolgt. In allen Versuchen läßt sich der Verlauf des gemischten Versuches genau aus beiden getrennten Versuchen zeitlich berechnen. Daraus ist zu schließen, daß die gleichzeitige Reduktion von Chromsäure mittels Br' und Cl' zu keiner gegenseitigen Induktion beider Prozesse führt. In Diagramm 8 sind für die verschiedenen Fälle die berechneten monomolekularen Konstanten eingetragen. Merkwürdigerweise scheint in Anwesenheit von 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure das MgCl₂ die Br'-Oxydationsgeschwindigkeit kaum zu steigern.

Dem ersten Anschein nach scheint es im Widerspruch mit dem großen beschleunigenden Effekt des MgCl₂ auf die Br'-Oxydationsgeschwindigkeit, den wir in einer früheren Arbeit feststellen konnten, zu stehen.¹⁾ Dieser Widerspruch klärt sich aber sofort, wenn wir darauf Rücksicht nehmen, daß wir hier in der Nähe des Umbiegungspunktes der Kurven 2—4, also im empfindlichsten Gebiet der Reaktion, uns befinden. Die geringste Verschiebung der Schwefelsäurekonzentration in Lösung ruft die weitgehendsten Folgen hervor. Eine dieser Folgen ist die große Änderung der Empfindlichkeit des Prozesses auf Zugabe von Neutralsalzen.

Im Gebiet des vertikalen Astes der Kurve ändert sich die Br'-Oxydationsgeschwindigkeit sehr stark, von Elektrolyt zu Elektrolyt ganz verschieden, mit der Zugabe von Neutralsalzen. Im vertikalen Teil ist das MgCl₂ einer der stärksten Neutralbeschleuniger.

Im horizontalen Ast ist das Wasser durch die Schwefelsäure als wasserbindendes Mittel ganz beansprucht. Für die Neutralsalzwirkung bleibt kaum noch Platz übrig.

7. Über die Zwischenstufen des Chroms beim Übergang von Cr^{VI} zu Cr^{III}

In Diagramm 9 sind die Konstanten der Versuche der Br'-Oxydation in Gegenwart verschiedener Mengen von Schwefelsäure

¹⁾ M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 78.

sowie 14fachem Überschuß an Chromsäure in Lösung eingetragen. Die ausgetriebenen Brommengen wurden einerseits nach der katalytischen, andererseits nach der monomolekularen Formel berechnet. In allen Fällen, wo zwei Reaktionsstadien (katalytisch und monomolekular) bei der gleichen Reaktion nachweisbar sind, läuft der erste Teil katalytisch, der zweite monomolekular ab. Ist die Schwefelsäurekonzentration hoch, so kommt das erste Reaktionsstadium nicht zustande. Arbeitet man mit weniger Schwefelsäure, so wird die erste Stufe der Reaktion ausgedehnt und übersichtlich. Die Grenze des ersten Reaktionsstadiums liegt bei etwa 9–12 cm³ 0,1 n-Bromidlösung, also bei 36–48% der Reaktion. Setzt man die Chromsäurekonzentration in Lösung herunter, so ändert sich das Reaktionsverhältnis in keiner Weise. Eine plausible Erklärung dieser Erscheinung scheint uns

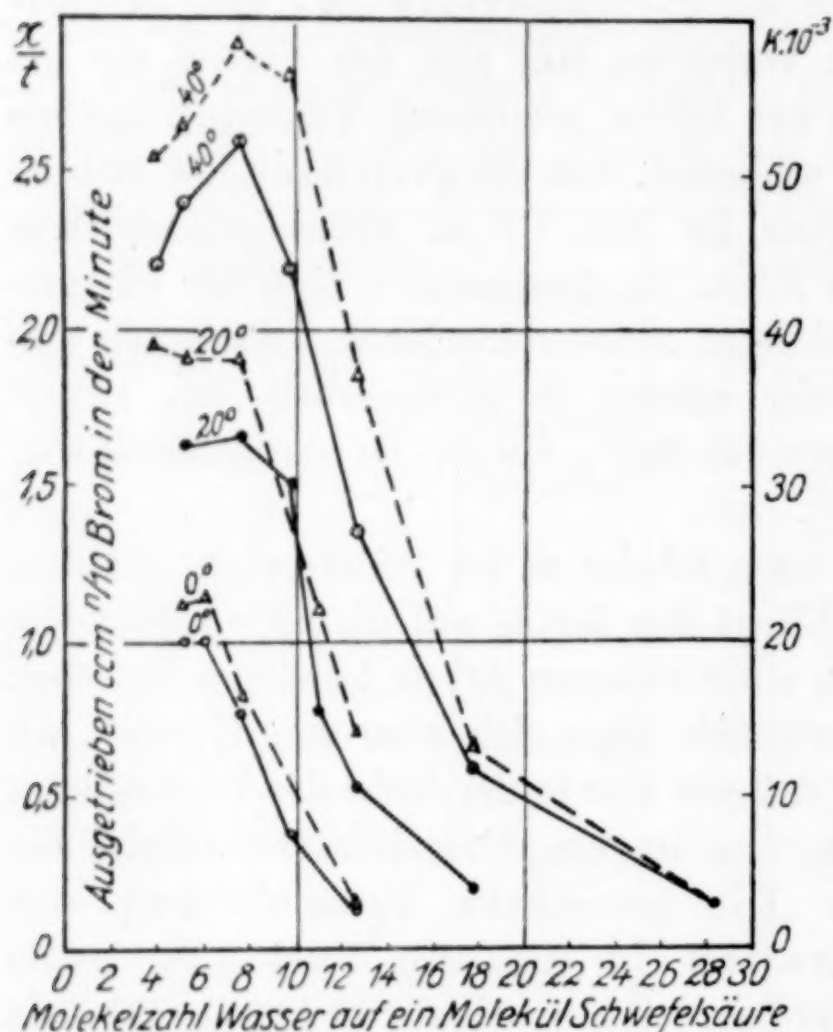


Fig. 9

in der Annahme gegeben zu sein, daß die Chromsäurereduktion stufenweise erfolgt. Allerdings läßt sich aus unseren Versuchen nicht endgültig entscheiden, ob die katalytische Periode nur auf den Übergang von Cr^{VI} → Cr^V sich erstreckt oder noch weitere Zwischenstufen (Cr^{IV}) betrifft. Die Ausdehnung der katalytischen Periode auf 2/3 der Reaktion scheint uns auf Grund der vielen von uns ausgeführten Versuche weniger wahrscheinlich zu sein. Die Reaktion dürfte also in unserem Fall über das 5wertige Chrom gehen.

In Diagramm 9 beziehen sich die gestrichelten Kurven auf $K \cdot 10^{-3}$, die ausgezogenen dagegen auf x/t . Dieser analoge Verlauf in beiden Fällen besagt, daß die beiden früher zitierten Reaktionsstufen ineinandergreifen und daß die Geschwindigkeit der Ent-

säurekonzentration hoch, so kommt das erste Reaktionsstadium nicht zustande. Arbeitet man mit weniger Schwefelsäure, so wird die erste Stufe der Reaktion ausgedehnt und übersichtlich. Die Grenze des ersten Reaktionsstadiums liegt bei etwa 9–12 cm³ 0,1 n-Bromidlösung, also bei 36–48% der Reaktion. Setzt man die Chromsäurekonzentration in Lösung herunter, so ändert sich das Reaktionsverhältnis in keiner Weise. Eine plausible Erklärung dieser Erscheinung scheint uns

stehung der ersten Reduktionsstufe des 6wertigen Chroms für die weitere Reduktionsgeschwindigkeit des Chroms maßgebend ist. Die Br'-Oxydation mittels Cr^{VI} verläuft also nicht derart, daß ein Teil des Prozesses direkt von der 6- in die 3wertige Stufe, ein anderer dagegen über die Zwischenstufe geht, sondern das gesamte Chrom, das mit dem Bromid in Reaktion tritt, geht über die Zwischenstufe.

Zusammenfassung

1. Die Reaktion zwischen Chromsäure und Bromwasserstoff in schwefelsaurer Lösung ist bimolekular. (Ihre Geschwindigkeit ist der Konzentration beider Körper direkt proportional.) Das trifft aber nur für bestimmte untere Konzentrationen der Schwefelsäure zu. Die Grenze liegt bei etwa einem Molekül Schwefelsäure auf 8—9 Moleküle Wasser. Bei höherer Schwefelsäurekonzentration ist der Reaktionsverlauf monomolekular und von der Chromsäurekonzentration ganz unabhängig. Bei Versuchen mit konstanter Chromsäure- und variierender Schwefelsäure hat man für jede Chromsäurekonzentration einen ausgesprochenen Knickpunkt.

2. Im monomolekularen Gebiet ($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4 = < \text{etwa } 8$) reagiert der Prozeß auf die weitere Zunahme von Schwefelsäure nur ganz gering. Im bimolekularen Gebiet ($\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4 = > \text{etwa } 8$) ist die Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses gegenüber geringen Änderungen der Schwefelsäurekonzentration in Lösung (unter sonst gleichen Bedingungen) außerordentlich groß.

3. Bei gleicher Chromsäurekonzentration ist der Knickpunkt zwischen beiden Gebieten um so schärfer, je niedriger die Versuchstemperatur ist.

4. Es wird die Annahme gemacht, daß bei hoher Schwefelsäurekonzentration infolge der Abwesenheit freier (nicht „labil“ gebundener) Wassermoleküle die Chromsäure-Bromwasserstoffmoleküle zu 100% eine instabile Zwischenverbindung eingehen, die sich dann unter Entbindung von Brom zersetzt. Ihre Zersetzungsgeschwindigkeit ist von einer weiteren Wasserbindung (infolge Vermehrung der Schwefelsäure) ziemlich unabhängig.

5. Die Reaktion zwischen Cr^{VI} und Br' bei niedriger Schwefelsäurekonzentration (Neutralsäuregebiet) hat eine katalytische Periode. Aus der Dauer der letzteren läßt sich rechnerisch die Annahme machen, daß die Oxydation über Cr^{V} geht. Ist aber die Schwefelsäurekonzentration hoch (molekulares Gebiet der Schwefelsäurereaktion), so ist die Zwischenstufe nicht feststellbar.

6. Bei niederer Schwefelsäurekonzentration geht die Reaktion zwischen Chromsäure und Bromwasserstoff möglicherweise nicht über die an Chromsäure angelagerten Bromwasserstoffmoleküle, sondern über das Bromion.

7. Die Verhältnisse bei der Oxydation von Chloriden mittels Chromsäure-Schwefelsäure sind ziemlich kompliziert: Bei gleicher Chromsäure-Schwefelsäure- sowie bei gleicher Chloridkonzentration geben, je nach dem spezifischen Charakter des Kations, die einen Chloride Chlor ab, die anderen nicht. In allen Versuchen mit Magnesiumchloridlösungen verschiedener Konzentrationen hört die Cl'-Angreifbarkeit nach 30–60 Min. Reaktionsdauer ganz auf. Die insgesamt dabei angegriffene Chlormenge beträgt etwa 0,5% der in Lösung vorhandenen. Sie ist genau bis auf etwa 0,005% reproduzierbar.

8. Die Endzahlen des in den einzelnen Fällen insgesamt oxydierten Chlors sind von der Chromsäurekonzentration in Lösung ganz unabhängig. Dagegen aber sind sie der Magnesiumchloridkonzentration proportional. Die Zunahme der Schwefelsäurekonzentration sowie die Steigerung der Reaktionstemperatur vergrößern die Endzahlen.

9. Die vorläufigen Versuche mit Chloriden verschiedener Kationen führen zur Annahme, daß die Cl'-Angreifbarkeit zu allererst von dem anwesenden Kation und an zweiter Stelle von der Chloridkonzentration abhängig ist.

10. Nimmt man die Endzahlen der Cl'-Angreifbarkeit als Anfangskonzentrationen an, so läßt sich in den meisten Fällen der zeitliche Verlauf der Cl'-Oxydation nach einer monomolekularen Formel berechnen.

11. Es wird die Annahme gemacht, daß in Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure instabile Verbindungen zwischen der Chromsäure und dem zu oxydierenden Chlorid entstehen. Die Bildung von derartigen Verbindungen geschieht nur im ersten Moment, wo die Chromsäure mit der Magnesiumchlorid-Schwefelsäurelösung in Berührung kommt. Trotz des großen Überschusses der Lösung an beiden reagierenden Bestandteilen werden die früher erwähnten instabilen Verbindungen später nicht mehr nachgebildet.

Jerusalem, Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1931.

Über die Rolle des Wassers bei chemischen Prozessen in konzentrierten Elektrolytlösungen

(Nach Oxydationsversuchen von Halogeniden mittels Chromsäure-Schwefelsäure)

Von M. BOBTELSKY

Die vorangehende Arbeit von mir und R. ROSOWSKAJA-ROSSIENSKAJA zusammen mit einigen früheren Arbeiten¹⁾ über Oxydation von Halogeniden in saurer Lösung können als geeignete Beispiele dafür dienen, um die Rolle des Wassers bei chemischen Prozessen sowie das gegenseitige Verhalten von Wasser zu Neutralelektrolyten bei der Beeinflussung von Reaktionsgeschwindigkeiten chemischer Prozesse näher zu studieren. Die Experimente der früher zitierten Arbeiten greifen in das Bereich dieser Beziehungen hinein, und es soll daher das von mir gestellte Problem in allgemeiner Form hier so weit berührt werden, als es notwendig ist, um die praktischen Ergebnisse besonders der vorangehenden Arbeit zu deuten.

Nehmen wir als Beispiel die Oxydationsgeschwindigkeit verdünnter Bromidlösungen mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung. Die Oxydation verläuft mit einer meßbaren Geschwindigkeit erst dann, wenn bedeutende Mengen neutraler Elektrolyte in Lösung vorhanden sind. Unter den leicht löslichen Elektrolyten steht an erster Stelle die Schwefelsäure, von der Lösungen bis etwa 18 Mol möglich sind. Unter Umständen kann man an Stelle von Schwefelsäure konzentrierte Salzsäure oder andere hochkonzentrierte Elektrolyte verwenden. Erreicht die Schwefelsäurekonzentration in Lösung ein gewisses Minimum (etwa 5 norm.), so beginnt die Oxydation des Bromids mit meßbarer Geschwindigkeit abzulaufen. Gibt man zu diesem schwefelsauren Milieu noch verschieden konzentrierte Neutralelektrolyte hinzu, so bekommt man ein reiches und vielseitiges Bild der Aktion von Neutralelektrolyten

¹⁾ M. BOBTELSKY u. A. ROSENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 137; 182 (1929), 74; M. BOBTELSKY l. c. 189 (1930), 196; M. BOBTELSKY u. R. ROSOWSKAJA-ROSSIENSKAJA, l. c. 190 (1930), 346.

in verschiedenen Konzentrationsgebieten. Offenbar wirkt die Neutralsäure in der Weise, daß sie oder ihre Ionen eine Menge Wassermoleküle um sich richten oder sonst influenzieren und auf diese Weise eine Menge „labil“ gebundener Wassermoleküle in dem Reaktionsmilieu erzeugen. Inwieweit die freien Wassermoleküle von den elektrischen Kräften, die von den Neutralionen ausgehen, betroffen werden, hängt von den in Lösung anwesenden Neutralkationen sowie -anionen ab. Das ganze System der gelösten Stoffe bestimmt die „Labilität“ der Wasserbindung für die einzelnen Neutralelektrolyte im Milieu.

Die große Empfindlichkeit eines Prozesses bei einer ganz bestimmten Konzentration an Schwefelsäure im Übergangsgebiet derselben von Neutralelektrolyt- in Neutralmolekülzustand ist durch die Abwesenheit freier (nicht beeinflusster) Wassermoleküle in Lösung bedingt. Die Anwesenheit **minimaler** Mengen **freier** Wassermoleküle sowie **maximaler** Mengen **beeinflusster** Wassermoleküle schaffen die günstigsten Bedingungen für die Neutralelektrolyteffekte.

Hat man im Milieu mindestens 2 Neutralelektrolyte, so ist eine Additivität ihrer Effekte nur in dem idealen Fall möglich, wenn das Neutralelektrolytwasser keine Umstellung im Gemisch erleidet. Das kann höchstens bei Anwesenheit ganz schwacher oder verdünnter Neutralelektrolyte der Fall sein.

Eine sprungweise Änderung im Effekt eines Neutralelektrolyten mit Zunahme der Konzentration an Elektrolyt ist dann zu erwarten, wenn dem letzteren kein freies Wasser zur Verfügung steht und er gezwungen ist, mit den anwesenden neutralen Elektrolyten in Konkurrenz um die schon von anderer Seite gerichteten oder sonst beeinflussten Wassermoleküle zu treten.

Indem diejenigen Ionen, die miteinander abzureagieren haben, Wassermoleküle um sich richten oder sonst beeinflussen („labile“ Bindung), stabilisieren sie den Elektronenzustand ihrer äußeren Schalen (ähnlich der Stabilisierung von Ionen durch Komplexbildung). Sie werden dann besonders stark von den anwesenden konzentrierten Neutralelektrolyten betroffen, wenn die letzteren gezwungen sind, infolge der Abwesenheit freier unbeeinflusster Wassermoleküle eine Konkurrenz um das Wasser aufzunehmen.

Je nach dem Charakter des anwesenden neutralen Kat- sowie Anions wird die spezifische Beeinflussung des Neutralelektrolyten entweder bei niederer oder bei höherer Konzentration zum Vorschein kommen. **Kleine** und **leichte** Kationen haben die Gelegenheit ihre spezifische Kernwirkung zu zeigen. Komplizierter gebaute Kationen dagegen wirken unter gleichen Bedingungen mit ihrer äußeren Schale.¹⁾

Einer der maßgebendsten Faktoren, der hauptsächlich dazu beiträgt, daß die verschiedenen Kationen ihren Effekt möglichst günstig entfalten, ist der **Anioncharakter** des betreffenden neutralen Elektrolyten.

Je stabiler die Elektronen am **Neutralanion** sitzen, um so schwieriger wird es dem Kation sein, seinen Effekt voll zu entfalten.

Nicht alle Elektrolyte beanspruchen in gleicher Weise das Wasser durch Influenz oder Richtung der Wassermoleküle. Manche Konstellation von Elektrolyten (Katanionkombination) führt im Resultat zu einer abschwächenden Kraft auf das Wasser, die sich in der Weise kundgibt, daß der Effekt der Neutralsäure (hier Schwefelsäure) durch Zugabe bestimmter neutraler Elektrolyte geschwächt wird anstatt gestärkt zu werden. Die Effekte mit konzentrierten Chloridlösungen in schwefelsaurer Lösung²⁾ erwecken den Eindruck, als ob Kat- und Anion in den höher konzentrierten Chloridlösungen in engerer Fühlung miteinander stünden und als etwas Ganzes in ein Konkurrenzspiel mit der Schwefelsäure um das Wasser treten.

Im Gebiete der Konkurrenz um die labil gebundenen (beweglichen) oder gerichteten Wassermoleküle suchen die einzelnen Neutralionen sich derart zu gruppieren, daß sie durch gerichtete oder sonst beeinflusste Wassermoleküle voneinander getrennt sind. Die miteinander reagierenden Ionen müssen ebenfalls, bevor sie abreagieren, derartige Ionenpartner bilden. Ein Überspringen von Elektronen in Lösung von einem Ion zum anderen muß auch mit einer gleichzeitigen Umstellung von Wassermolekülen verbunden sein. Welcher dieser beiden Vorgänge dem anderen vorausgeht, welcher die Ursache und welcher die Folge sein wird, kann in allgemeiner Weise kaum beantwortet werden und wird wahrscheinlich

¹⁾ M. BOBTELSKY u. R. ROSOWSKAJA-ROSSIENSKAJA, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 346; M. BOBTELSKY, l. c. 190 (1930), 337.

²⁾ M. BOBTELSKY, l. c.

durch die anwesenden neutralen Elektrolyte und ihre Konzentration geregelt werden.

Nicht immer werden die Wassermoleküle der anziehenden Kraft der Ionenpartner Folge leisten können. Meistens wird es daher kaum zur Ausbildung von Wassertrennungshüllen kommen. Sehr oft werden die beeinflussten Wassermoleküle Zwischenstellungen einnehmen. Bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen von Neutralelektrolyt-Wasser werden die abzureagierenden Ionen mit den Neutralionen sowie geordneten oder sonst beeinflussten Wassermolekülen ein momentanes, instabiles Übergangssystem „**Annäherungskomplexe**“ bilden, die unter Umstellung von Wassermolekülen und gleichzeitigem Überspringen von Elektronen zerstört werden. Das ganze System erreicht auf diese Weise an der betreffenden Stelle das Gleichgewicht.

Indem die Neutralelektrolyte oder ihre Teile Wassermoleküle um sich gruppieren, verlieren sie einen Teil ihrer elektrischen Kraft, die sonst nach außen gerichtet wäre. Dieser Faktor muß sich auch auf die abzureagierenden Ionen, die sich in der Umgebung befinden, auswirken, indem er das Durchlochen der sie trennenden Wassermoleküle entweder erleichtert oder erschwert.

Die elektrischen sowie wasserbindenden Beeinflussungen greifen auf diese Weise ganz ineinander, so daß es schwer sein wird zu sagen, wo die ersten aufhören und die zweiten beginnen oder umgekehrt.

Diese Zustandsänderungen des Milieus betreffen nicht nur die miteinander reagierenden Ionen, sondern auch allgemein alle Erscheinungen elektrischer Natur, die sich in wäßriger Lösung abspielen. Stark müssen von diesen Zustandsänderungen alle valenzkatalytischen Vorgänge in konzentrierten Neutralelektrolytlösungen betroffen werden.¹⁾

Damit die Neutralsalzeffekte bei der Halogenoxydation sich am günstigsten auswirken, müssen ganz bestimmte Bindungszustände der Wassermoleküle schon vorher geschaffen werden, was durch die Schwefelsäure als Neutralsäure besorgt wird. Nicht in allen Konzentrationsgebieten beeinflusst die Schwefelsäure die Wassermoleküle derart schwach, daß eine Umstellung oder Neugruppierung der selben durch Zugabe von Neutralelektrolyten möglich ist. Übersteigt die Schwefelsäurekonzentration für die gegebenen

¹⁾ M. BOBTELSKY u. D. KAPLAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 119; M. BOBTELSKY, l. c. **182** (1929), 93.

Verhältnisse ein bestimmtes Minimum, dann gehen die Wassermoleküle aus der Sphäre der **Ioneninfluenz** (sog. labile Bindung) in das **molekulare Bindungsbereich** der Schwefelsäure über. Von nun an hört die Schwefelsäure auf, als Neutralsäure (das Gebiet, wo die Ionen der Schwefelsäure eine gewisse Selbständigkeit beibehalten) zu wirken. Die Wasserbindung ist jetzt eine so intensive, daß die Wassermoleküle kaum noch der Konkurrenz der Neutralelektrolyte bei den gegebenen Bedingungen folgen können. Die Neutralelektrolytwirkung tritt nun immer mehr und mehr zurück.

Gibt man bei der Reaktion von Chromsäure auf Bromwasserstoff z. B. in das gleiche Volumen einmal 5 cm³, das andere Mal 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, so ist der Effekt der Neutralsalze auf die Bromidoxydation ganz verschieden. So z. B. ist der MgCl₂-Effekt mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure sehr geschwächt. (Bei der Halogenoxydation spielt ja das MgCl₂ die Rolle eines sehr aktiven neutralen Salzes.)

Das Verhalten der verschieden konzentrierten schwefelsauren Lösungen zeigt sich nicht nur bei der Konkurrenz der Neutralelektrolyte um das Wasser, sondern tritt auch in einer ganz ausgesprochenen Weise selbst in Abwesenheit anderer Elektrolyte bei der Oxydation von Halogeniden mittels Oxydatoren in schwefelsaurer Lösung hervor. Als Beispiel kann uns wiederum die Oxydation von Bromwasserstoff mittels Chromsäure in schwefelsaurer Lösung dienen. Wie man aus der vorangehenden Arbeit entnehmen kann, hat man zwei Konzentrationsgebiete der Schwefelsäure mit einer ausgesprochen ganz verschiedenen Empfindlichkeit des gemessenen Prozesses auf die Konzentrationsänderung der Schwefelsäure zu unterscheiden: Ein Gebiet (vertikaler Teil der Kurven der vorangehenden Arbeit) mit großer Empfindlichkeit (Neutralsäureeffekt) und ein zweites Gebiet mit ganz geringer Empfindlichkeit auf die Schwefelsäurezunahme (Wasserbindungsgebiet). Dem Überspringen von Elektronen werden in beiden Gebieten ganz verschiedene Hindernisse im Wege stehen.

Eine zweite Erscheinung, die mit dem Zustande der Neutralelektrolyte und ihrer Beziehung zum Wasser im engsten Zusammenhang steht, ist die Art der Cl'-Oxydation gleichkonzentrierter Chloridlösungen verschiedener Kationen mittels Chromsäure-Schwefelsäure. Aus den Versuchen in unserem Laboratorium ist folgendes zu entnehmen¹⁾: Die Cl'Oxydation verschiedener Chloride gleicher Kon-

¹⁾ Wird demnächst ausführlich berichtet werden.

zentration fällt je nach dem angewandten Kation ganz verschieden aus. In Gegenwart mancher Kationen ist die Oxydation praktisch gleich Null, in Gegenwart anderer Kationen dagegen ist sie eine ganz bedeutende. Alles hängt vom spezifischen Charakter des betreffenden Kations ab. Eine Valenzabhängigkeit läßt sich bei den einzelnen Kationen nicht feststellen. Die Intensität der Cl'-Angreifbarkeit ist von der Chromsäurekonzentration unabhängig, hängt aber von der Schwefelsäurekonzentration sowie von der Versuchstemperatur ab.

Wahrscheinlich ist das ganze Bild der Halogenoxydation infolge von Nebenerscheinungen noch viel komplizierter. Hier sollen einige Schwerpunkte fixiert werden. Das weitere experimentelle Material wird zu entscheiden haben, welche Momente in den einzelnen Fällen die vorherrschenden sind und in welchem inneren Zusammenhang sie miteinander stehen.

Eine andere Frage, die in das geschilderte Bild hineingreift, wäre die, welche Beeinflussungen chemischer Prozesse die Neutralelektrolyte in Abwesenheit von beweglichen Wassermolekülen hervorrufen. Die Lösung dieser Frage muß aber einem späteren Zeitpunkt überlassen werden.

Jerusalem, *Institut für anorganische Chemie der Hebräischen Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1931.

Über das Reaktionsvermögen der festen Thiosulfate mit Jod

I. Mitteilung

Von H. CARLSOHN und F. WERNER

Mit 8 Figuren im Text

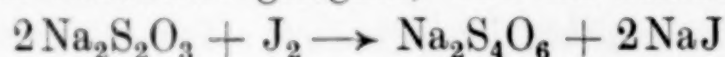
Die große Rolle, welche das Wasser auf die Geschwindigkeit einer ganzen Reihe von chemischen Prozessen und auf gewisse physikalische Vorgänge ausübt, ist bekannt. Die Anwesenheit geringer Spuren Wasser genügt, um bei Reaktionen der verschiedensten Art die Umsetzung stark zu beschleunigen oder katalytisch überhaupt erst zu ermöglichen.

Bei den bisher über dieses Gebiet vorliegenden Experimentaluntersuchungen handelt es sich jedoch zumeist um frei bewegliche in seinen Mengenverhältnissen zumeist nicht genau erfaßbare Anteile Wassers als Reaktionskomponente. Es erschien daher aus verschiedenen Gründen von besonderem Interesse, den Einfluß von chemisch gebundenem Wasser, wie es in vielen Salzhydraten in der Form von Kristallwasser vorliegt, auf chemische Reaktionen kennenzulernen. Zunächst war damit eine Methode gegeben, um den aktiven Einfluß des Wassers in Abhängigkeit der an der Reaktion beteiligten Mengen quantitativ zu bestimmen. Außerdem bestand noch die Möglichkeit, durch diese Untersuchungen auf chemischem Wege zur Klärung der Bindungskräfte, die in Kristallen herrschen, zur Deutung des chemischen Charakters und der Festigkeit der Kristallwasserbindung in Salzhydraten, der Möglichkeit der inneren Diffusion und dergleichen mehr beizutragen. Auf Grund der bisher vorliegenden Untersuchungen über Kristallhydrate, die sich auf die Aufnahme von Konzentrations-Temperaturdiagrammen (Isobaren), von Konzentrations-Druckdiagrammen (Isothermen) und von Druck-Temperaturdiagrammen (Tensionskurven) beschränkten, Untersuchungen, die besonders von BILTZ und HÜTTIG in umfangreichem Maße durchgeführt worden sind, lag die Wahrscheinlichkeit vor, daß die erwiesene Diskontinuität der Hydratbindung sich auch in der Beeinflussung chemischer Reaktionskinetik ausdrücken würde. Es waren also bei Beschreitung dieses bis heute kaum begangenen Weges Ergebnisse zu erwarten, die dazu beitragen konnten, die auf

Grund obiger Untersuchungen erworbenen Erkenntnisse zu stützen, zu erweitern und zu vertiefen.

Mit der vorliegenden Arbeit wird mit der Veröffentlichung einer Reihe von Arbeiten begonnen, welche die Reaktion zwischen festen Thiosulfaten und Jod betreffen.

Die Thiosulfate wurden deshalb als besonders geeignet befunden, weil einerseits unter ihnen eine große Anzahl gut kristallisierender Salze mit wohldefiniertem Kristallwassergehalt existiert und andererseits einige, wie Ammonium-, Blei und Thalliumthiosulfat, wasserfrei kristallisieren. Die Reaktion des Thiosulfats mit Jod erwies sich auch deshalb als besonders geeignet, weil die Reaktion



ohne wesentliche Änderung der Acidität erfolgt und ferner das Jod durch seine hervorragende Löslichkeit in organischen Mitteln ausgezeichnet ist.

Untersuchungsmethode und Versuchsanordnung

Die Untersuchungen erstreckten sich auf ein System aus zwei Phasen: einer festen, dem Thiosulfathydrat, und einer flüssigen, der Lösung von Jod in Benzol bzw. Petroläther. Die Reaktion selbst findet unter diesen Bedingungen allein in der festen Phase statt, da sowohl die Thiosulfate wie die entstehenden Reaktionsprodukte in den genannten Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind. Dies wurde auch experimentell nachgeprüft und bestätigt.

Der Arbeitsgang wickelte sich derart ab, daß in den zur Reaktion gelangenden Systemen das stöchiometrische Mengenverhältnis Jod: wasserfreies Thiosulfat = 1:3 bei allen Salzen gleichgehalten wurde.

Die Versuche hätten ebensogut unter Verwendung eines anderen Verhältnisses von Jod zu Thiosulfat durchgeführt werden können, allein auf Grund zahlreicher Vorversuche ergaben sich bei Verwendung des genannten Verhältnisses die zweckmäßigsten Zahlenwerte.

Als variable Größe blieb damit allein der Kristallwassergehalt der Salze übrig.

Alle Versuche wurden in einer hierfür konstruierten Schüttelapparatur¹⁾ in einem Thermostaten bei 20° C ausgeführt. Als Maß für das Reaktionsvermögen diente die nach 2 Stunden umgesetzte Menge Jod, die auf titrimetrischem Wege ermittelt wurde. Erreichte die Reaktion schon vorher ihr Ende, wurde die Reaktionsdauer an der Entfärbung des organischen Mittels abgelesen.

¹⁾ Über Einzelheiten und Ausführung der Versuche vgl. F. WERNER, Dissertation, Leipzig 1930.

Als Lösungsmittel für Jod fand zunächst Petroläther Verwendung. Wie jedoch festgestellt wurde, nimmt der Jodtiter einer derartigen Lösung mit der Zeit ab, infolge der Reaktion des Jods mit Stoffen, welche in dem bekanntlich nicht einheitlich zusammengesetzten „Petroläther“ enthalten sind. Wesentlich einfacher gestalteten sich dagegen die Versuche bei Verwendung von benzolischen Jodlösungen, deren Jodtiter von Anfang an konstant blieb. Zu den ersten, mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ausgeführten Versuchen wurde teilweise noch Jod-Petrolätherlösung, zu allen übrigen jedoch Jodbenzollösung benutzt.

Abkürzungen: Es bedeuten im folgenden:

a = Kristallwassergehalt der Salze, ausgedrückt in Molen,

n = Überschuß an Salz, ausgedrückt in Molen,

t = Reaktionsdauer,

s = prozentualer Verbrauch an Jod.

Die Herstellung der für die Einzelversuche notwendigen Thiosulfate von verschiedenem Wassergehalt erfolgte in der Weise, daß das höchste Hydrat eines Thiosulfats unter gelindesten Bedingungen partiell entwässert wurde. (Die Dehydratation wurde möglichst im evakuierten Exsikkator bei 1 mm Hg-Druck, Tagestemperatur und Phosphorpentoxyd als Trockenmittel vorgenommen. Erst wenn unter diesen Bedingungen kaum noch oder gar kein Wasser mehr abgegeben wurde, wurde die weitere Entwässerung bei höherer Temperatur in der Trockenpistole fortgesetzt. Im einzelnen sei auf die Dissertation des einen von uns verwiesen¹⁾).

Zur Reaktion gelangten bei jedem Versuch im allgemeinen 0,2 g Salz. Die Jodlösung enthielt etwa 3 g Jod pro Liter. Wie durch besondere Versuche festgestellt worden ist, kommt es allein auf das Verhältnis Salz : Jod an, während die absoluten Mengen keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben.

Alle Versuche wurden in Schüttelflaschen von 30 cm³ Rauminhalt ausgeführt. Um während der Schüttlung eine ununterbrochene Berührung zwischen Salz und organischer Jodlösung zu gewährleisten, mußten die Flaschen wenigstens bis zu $\frac{1}{3}$ des Rauminhalts mit Flüssigkeit gefüllt sein, da es sonst geschehen konnte, daß ein Teil des Salzes oben an der inneren Flaschenwandung haften blieb, ohne ständig von der organischen Jodlösung benetzt und bewegt zu werden. Über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Jodlösung gibt folgende Tabelle Auskunft. Eine

¹⁾ Vgl. Anm. S. 168.

etwa 0,003-molare Jodlösung wurde hierzu mit verschiedenen Mengen Benzol verdünnt.

Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Konzentration der Jodlösung

Vol.-% Benzol	s	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1,28 \text{ H}_2\text{O}$
0,0	63,30	
37,1	63,07	
85,5	56,28	$n = 2$
186,9	54,11	$t = 2^h$
265,5	54,21	
351,5	48,20	

(Die „Vol.-% Benzol“ bezeichnen die der Jodbenzollösung zugesetzten prozentualen Mengen reinen Benzols.)

Dieser Einfluß fällt jedoch bei der in vorliegender Arbeit beschriebenen Methode der Bestimmung der „Reaktionsgeschwindigkeit pro Zeiteinheit“ praktisch fort. Denn der Salzüberschuß wurde immer gleich, nämlich zu 2 Mol, gewählt, und die Salzmenge konnte dann leicht so gewählt werden, daß bei Verwendung nahezu gleich konzentrierter Jodlösungen für die Mindestfüllung der Flaschen mit Jodlösung gesorgt war, da es, wie schon erwähnt, für den Verlauf der Reaktion ganz gleichgültig ist, welche Mengen von Salz und Jod miteinander reagieren, wenn nur das Mengenverhältnis gewahrt bleibt.

Folgende Versuche mögen das bestätigen:

Salzhydrat g	s	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1,28 \text{ H}_2\text{O}$
0,0510	60,77	$n = 2$
0,1908	63,99	
0,3451	63,39	$t = 2^h$
0,4860	65,02	
1,2073	63,65	

Versuchsergebnisse

Lithiumthiosulfat

Darstellung aus Li_2CO_3 und BaS_2O_3 .¹⁾ Die Lösung des Salzes wurde erst im Vakuum bei 30° eingedampft, sodann im Vakuum-exsikkator über CaCl_2 3 Tage weiter konzentriert. Nach weiteren 4 Tagen im Vakuum über P_2O_5 erfolgte Abscheidung von weichen, zusammenhängenden, jedoch nur wenig hygroskopischen Kristallen.

Für $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Gef. 30,28% H_2O Ber. 30,02% H_2O

¹⁾ J. MEYER u. H. EGGELING, Ber. 40 (1907), 1351.

Reaktionsvermögen

Die Zahlenwerte der einzelnen Punkte sind aus Platzersparnis nicht angegeben. Die sprungweise Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Wassergehalt ist offensichtlich.

$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod.

Nach $t = 2$ Stunden sind 95% Jod verbraucht,

Jod verbraucht,

$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod.

Nach $t = 2$ Stunden sind

35,7% Jod verbraucht,

$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod.

Nach $t = 2$ Stunden sind 9,4%

Jod verbraucht,

$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ reagiert sehr wahrscheinlich nicht mit Jod. Beim Monohydrat tritt Zersetzung des Salzes ein, welche bei weiterem Entwässern fortschreitet. Die hiermit wieder eintretende Reaktionsfähigkeit ist auf das gebildete Lithiumsulfid zurückzuführen.

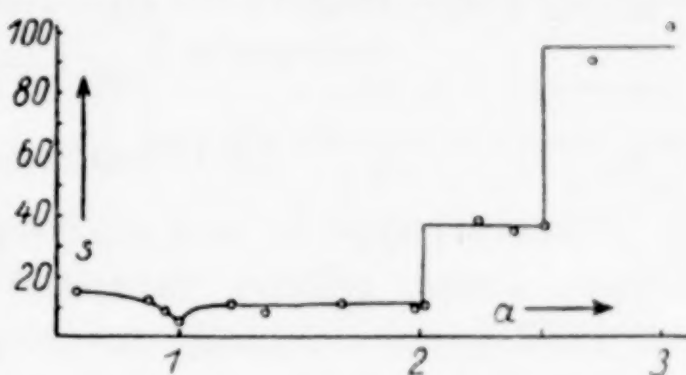


Fig. 1

Natriumthiosulfat

Reinstes Präparat mit 5 Mol H_2O .

Reaktionsvermögen

In dem Kurvenbild, Fig. 2, bedeuten die Zahlen der Ordinate für die ausgezogene Linie die prozentuale, nach 2 Stunden umgesetzte Menge Jod und gleichzeitig für den gestrichelt gezeichneten Kurventeil die Zeit in Minuten, in welcher die Gesamtmenge an Jod verbraucht ist. Diese Art der Aufzeichnung ist auch bei den Untersuchungen an den anderen Thiosulfaten beibehalten worden.

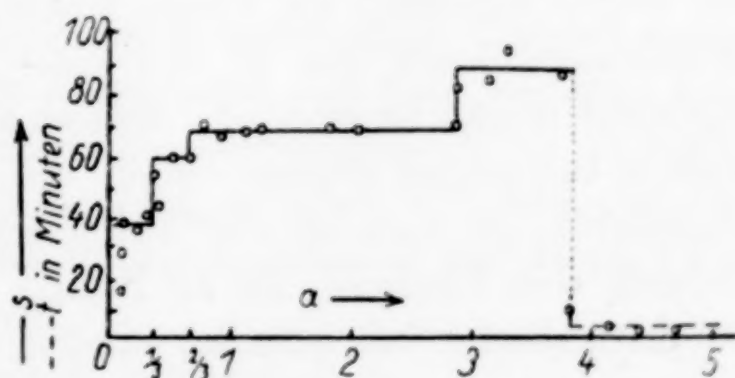


Fig. 2

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod. Die Reaktion ist nach $1\frac{1}{2}$ Minuten beendet,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod. Nach $t = 2$ Stunden sind 86% Jod verbraucht,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod. Nach $t = 2$ Stunden sind 68,6% Jod verbraucht,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod. Nach $t = 2$ Stunden sind 59% Jod verbraucht,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod. Nach $t = 2$ Stunden sind 37,8% Jod verbraucht.

Kaliumthiosulfat

Darstellung^{1, 2)}: 50 g analysenreines Ätzkali wurde in 100 cm³ Wasser, dessen gelöster Sauerstoff durch zweistündiges Einleiten von gereinigtem Stickstoff zuvor vertrieben war, gelöst. Hierauf wurde in die Kalilauge Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet und nochmals die gleiche Menge Ätzkali, in möglichst wenig Wasser gelöst, zur Darstellung des neutralen Kaliumsulfits hinzugefügt. Die konzentrierte Lösung wurde mit einem Überschuß an Schwefel gekocht, filtriert und im Vakuum bei 30° eingedampft, bis sich Kriställchen abschieden. Durch weiteres Einengen im evakuierten Exsikkator über Calciumchlorid erhielt man schließlich ein in Prismen kristallisierendes Salz, welches $\frac{1}{3}$ Mol = 3,06% Kristallwasser enthalten soll.

Gef. 2,92% = 0,32 Mol.

Außer diesem prismatischem Salz existiert noch ein oktaedrisches Hydrat mit $\frac{5}{3}$ Mol = 13,63% Kristallwasser. KESSLER³⁾ erhielt durch Kochen von schwefligsaurem Kali mit Schwefel beide Kristallarten, während oben beschriebene Darstellung nur das wasserärmere Salz lieferte. Da bei vielen Verbindungen der Kristallwassergehalt stark von der Kristallisationstemperatur und -dauer abhängig ist, wurde versucht, die zweite Modifikation durch langsames Auskristallisierenlassen bei 0° aus einer heißgesättigten Lösung von Kaliumthiosulfat zu erhalten. Als sich auch nach Tagen keine Kristallisation bemerkbar machte, wurde die Lösung auf einer elektrischen Heizplatte von etwa 45—50° weiter eingengt. Innerhalb 6 Stunden bildeten sich Kristalle, die zu Beginn der Kristallisation wieder als das prismatische Salz definiert wurden, während gegen Ende Kristalle anderen Aussehens entstanden, die den oktaedrischen Typus darstellten. Da die Trennung der beiden Hydrate jedoch Schwierigkeiten bereitete, wurde nur der Gesamtgehalt an Kristallwasser mit 7,39% = 0,84 Mol festgestellt.

¹⁾ M. BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. 1 (1884), 75.

²⁾ A. FOCK u. K. KLUS, Ber. 22 (1889), 3096.

³⁾ KESSLER, J.-B. 1 (1847), 367.

Reaktionsvermögen

Die Salzhydrate von $\frac{1}{3}$ Mol Kristallwasser abwärts sind zum Teil aus dem rein prismatischen Salz, zum Teil aus dem Gemisch mit dem oktaedrischen Salz dargestellt. Eine Änderung der Reaktivität tritt dadurch nicht ein, vielmehr verhalten sich beide Kristallarten in diesem Bereich passiv.

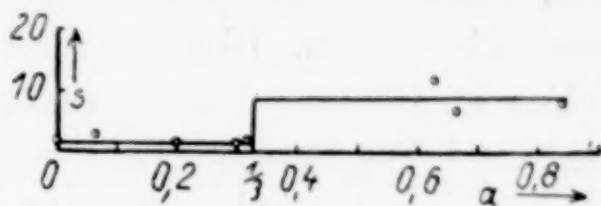


Fig. 3

Die experimentell erhaltenen Werte von etwa 1% Jodverlust sind wohl bei diesem Thiosulfathydrat, wie bei den noch folgenden untersuchten Thiosulfathydraten geringeren Kristallwassergehalts nur zum geringsten Teil auf eine Reaktion, sondern hauptsächlich auf Versuchsfehler zurückzuführen.

$K_2S_2O_3 > \frac{1}{3}H_2O$ reagiert mit Jod. Nach $t = 2$ Stunden waren (für $n = 2$) 8,6% Jod verbraucht,

$K_2S_2O_3 \cdot \frac{1}{3}H_2O$ reagiert nicht mit Jod.

Ammoniumthiosulfat

Darstellung¹⁾: Als Ausgangsmaterial diente eine durch Erhitzen von gelöschtem Kalk mit Schwefel dargestellte Lösung von Calciumthiosulfat. Diese wurde so lange mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand und die Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhörte. Vom ausgefällten Calciumcarbonat wurde abfiltriert und das Filtrat 2 Tage bei einer Temperatur von 50° in einem Thermostaten zur Zerstörung des überschüssigen Ammoniumcarbonats aufbewahrt. Hierauf wurde die Lösung im Vakuum bei 30° eingedampft und nach weiterem Einengen im evakuierten Exsikkator über Calciumchlorid zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Salz enthält kein Kristallwasser.

Gef. 99,57% $(NH_4)_2S_2O_3$

Ber. 100,00% „

In zwei Versuchen wurde ein Jodverbrauch von 2,45 und 0,74% festgestellt, das Salz erweist sich also unter den gegebenen Bedingungen als praktisch reaktionsunfähig.

¹⁾ E. DIVERS u. M. OGAWA, Journ. chem. Soc. London 77 (1900), 336.

Rubidiumthiosulfat

Darstellung: Zur Darstellung diente die Methode von MEYER und EGGELING¹⁾ als Leitfaden. Diese gingen vom Rubidiumcarbonat aus, während nachstehende Methode Rubidiumsulfat als Ausgangsprodukt benutzt. 16 g von diesem Salz wurden mit 17 g Bariumthiosulfat in 150 cm³ Wasser unter beständigem Rühren einer Wasserturbine 1 Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Als SO₄ nicht mehr nachgewiesen werden konnte, wurde abfiltriert, der Rückstand einige Male mit warmem Wasser ausgelaugt und das Filtrat im Vakuum bei 30° eingedampft, bis kein Wasser mehr überdestillierte und eine stark viskose Flüssigkeit hinterblieb. Nach 5 Tagen begannen sich aus dieser schön ausgebildete, nadelförmige Kristalle abzuschcheiden, die zwischen Filtrierpapier und hierauf im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet wurden.

Gef. 12,32% = 2,21 Mol H₂O .

Ber. 11,29% = 2,00 „ H₂O.

MEYER und EGGELING gelang es trotz wiederholter Darstellung nicht, das Rubidiumthiosulfat „in deutlich kristallisiertem Zustand“ zu erhalten. Sie beschrieben ihr Präparat als „noch hygroskopischer als das Lithiumsalz“, dieses aber „ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft“. Das nach obiger Darstellungsmethode erhaltene Salz wurde in schön ausgebildeten weichen Nadeln erhalten und war, zwischen Filtrierpapier aufbewahrt, wochenlang luftbeständig. Selbst zum Teil entwässerte Salze ergänzen nur relativ langsam ihr fehlendes Kristallwasser zum Vollhydrat. Rubidiumthiosulfat 0,77 Mol (4,7%) H₂O benötigte etwa 18 Stunden, um im Exsikkator mit Wasserschälchen seinen Kristallwassergehalt auf 1,13 Mol (6,7%) zu erhöhen und weitere 2 Tage bis zur Erreichung des Dihydrats.

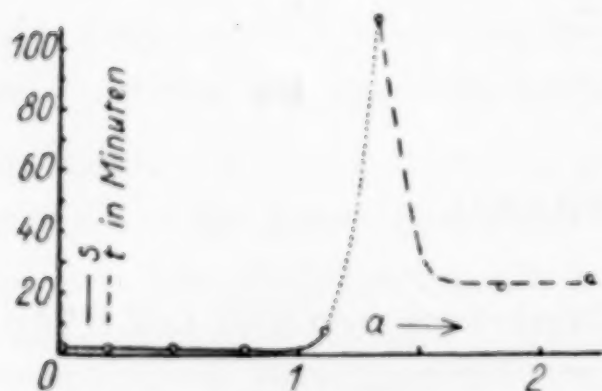


Fig. 4

Reaktionsvermögen

Rb₂S₂O₃·2H₂O reagiert mit Jod.

Die Reaktion mit Jod ist nach 23 Minuten beendet.

Rb₂S₂O₃·H₂O reagiert nicht mit Jod.

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 170.

Cäsiumthiosulfat

Darstellung¹⁾: Eine wäßrige Lösung von Cs_2SO_4 wurde mit BaS_2O_3 auf dem Wasserbade unter Erwärmen und ständigem Rühren zur Reaktion gebracht. Als kein Sulfat mehr in der Lösung nachzuweisen war, wurde vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert und das Wasser bei 30° im Vakuum abdestilliert, bis sich Kristalle abzuscheiden begannen. Die sirupöse konzentrierte Lösung wurde weiter im evakuierten Exsikkator über Calciumchlorid eingengt, bis nach 3 Tagen die Kristallisation erfolgte.

$$\begin{array}{l} \text{Gef. } 8,34\% = 1,91 \text{ Mol } \text{H}_2\text{O} \\ \text{Ber. } 8,71\% = 2,00 \text{ „ } \text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

Cäsiumthiosulfat $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist hygroskopisch. Die zum Teil entwässerten Salze ergänzen ihren Kristallwassergehalt langsam zum Dihydrat. 2,3273 g Cäsiumthiosulfat mit einem Gehalt von 1,05 Mol (4,8%) H_2O steigerten ihren Wassergehalt im Exsikkator mit Wasserschälchen bei Tagestemperatur und Atmosphärendruck in 17 Stunden auf 1,60 Mol (7,1%), in 20 Stunden auf 1,88 Mol (8,2%).

Reaktionsvermögen

$\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod,
 $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reagiert nicht mit
 Jod.

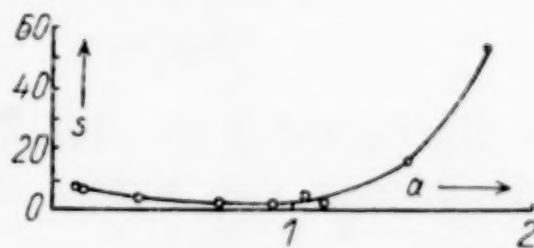


Fig. 5

Das scheinbare Wiederanschwellen des Reaktionsvermögens bei Annäherung an das Anhydrit ist auf Polyjodidbildung zurückzuführen²⁾.

Magnesiumthiosulfat

Darstellung³⁾: Eine abgewogene Menge Strontiumthiosulfat wurde in heißem Wasser gelöst und eine konzentrierte Lösung der äquivalenten Menge Magnesiumsulfat unter Digerieren langsam hinzugefügt. Der Niederschlag von Strontiumsulfat wurde durch eine Glasnutsche abfiltriert und das Filtrat weitgehend auf dem Wasserbade eingedampft. Nach weiterem kurzem Einengen der konzentrierten Lösung über Calciumchlorid im evakuierten Exsikkator begann die Kristallisation. Die abfiltrierten Kristalle wurden zwischen Filtrier-

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 170.

²⁾ J. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **30** (1902), 121. Vgl. auch W. BILTZ, Naturw. **13** (1925), 500.

³⁾ E. A. LETTS, Dissertation, Göttingen 1873.

papier abgepreßt und eine Nacht im Exsikkator über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Gef. 45,40% = 6,30 Mol H_2O

Ber. 44,20% = 6,00 „ H_2O .

Verunreinigung: 0,61% MgSO_3
0,19% S.

Der zu hohe analytische Wert ist auf mechanisch eingeschlossene Wasserteilchen zurückzuführen, wie deutlich aus den anormalen Reaktionswerten der beiden mehr als 6 Mol H_2O enthaltenden Salze hervorgeht.

Reaktionsvermögen

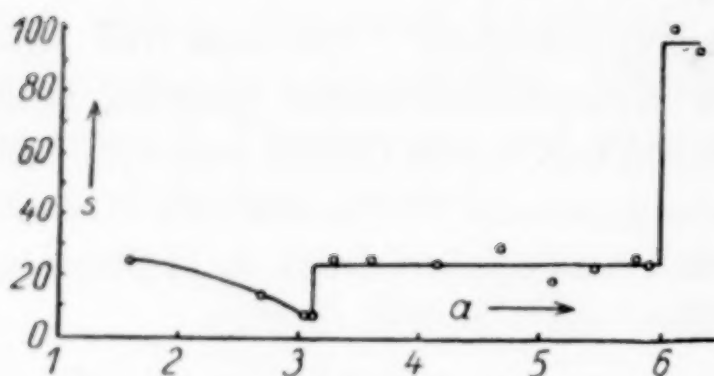


Fig. 6

$\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod: nach $t = 2$ Stunden sind $s = 24,6\%$ Jod verbraucht.

$\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reagiert wahrscheinlich nicht. Mit zunehmender Entwässerung tritt, wie eingehend festgestellt worden ist, Zersetzung

in MgSO_3 und S ein. Die Zunahme des Reaktionsvermögens ist auf die Bildung von MgSO_3 zurückzuführen, das seinerseits mit Jod reagiert. Z. B. enthielt ein Salz mit 1,60 Mol Kristallwasser bereits 29,2% MgSO_3 und 9% S.

Calciumthiosulfat

Darstellung¹⁾: 100 g gelöschter Kalk wurden mit 250 g Schwefel in 1 Liter Wasser so lange zum Sieden erhitzt, bis sich kein Schwefel mehr löste. Nach dem Abkühlen wurde vom überschüssigen Schwefel abfiltriert. In die Lösung wurde so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis nichts mehr absorbiert wurde und der Geruch nach Schwefelwasserstoff aufgehört hatte, vom abgeschiedenen Schwefel abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 30° auf etwa 140 cm³ konzentriert. Um das leicht zersetzliche und gegen höhere Temperaturen empfindliche Salz zu schonen, wurde es mit einer, durch Vorversuche als geeignet befundenen Mischung von 200 cm³ Äthyl- und 150 cm³ Butylalkohol aus der wäßrigen Lösung gefällt und in schön ausgebildeten nadel-förmigen Kristallen erhalten, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther getrocknet wurden.

¹⁾ Vgl. HERSCHEL, Ann. Chim. Phys. 14 (1820), 355.

Gef. 42,87% = 6,34 Mol H_2O Ber. 41,53% = 6,00 Mol H_2O
 Verunreinigung: 0,71% CaSO_3
 0,19% S.

Reaktionsvermögen

Die Entwässerung des $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist auch unter gelindesten Bedingungen mit einer partiellen Zersetzung verbunden. Auf die Reaktionsgeschwindigkeit des CaS_2O_3 ist dies jedoch ohne Einfluß, denn es ließ sich zeigen, daß das Reaktionsvermögen von CaS_2O_3 in Gegenwart verschiedener Mengen von CaSO_3 das gleiche ist (Versuch 9 und 11 der Tabelle). Die Größe der Zersetzung in Abhängigkeit von der Art der Entwässerung ist eingehend untersucht worden.¹⁾ Ohne Berücksichtigung der Zusammensetzung der partiell entwässerten Produkte hätte nichts Genaues über das Reaktionsvermögen ausgesagt werden können. Daher sollen in diesem Falle die Zusammensetzung und das Reaktionsvermögen der untersuchten Produkte angegeben werden.

Nr.	<i>a</i>	CaSO_3 %	S %	<i>t</i>	<i>s</i>
1	6,43	0,56	0,15	4'	100
2	6,34	0,71	0,19	5'	100
3	4,80	1,56	0,42	9'	100
4	3,63	4,40	0,93	8'	100
5	3,52			35'	100
6	3,16	1,56	0,42	38'	100
7	3,13	1,57	0,42	38'	100
8	2,81	4,45	1,19	2 ^h	99,20
9	2,70	1,90	0,51	2 ^h	97,57
10	2,51			2 ^h	96,69
11	2,46	11,08	2,96	2 ^h	98,82
12	2,40			2 ^h	84,46
13	2,28	2,28	0,61	2 ^h	63,57
14	1,98	6,53	1,74	2 ^h	1,71
15	1,84	3,74	1,00	2 ^h	3,16
16	1,56	5,27	1,41	2 ^h	1,73
17	1,41	12,50	3,33	2 ^h	3,85
18	1,09	17,74	4,73	2 ^h	1,57
19	1,05	10,27	2,74	2 ^h	1,40
20	0,95	20,96	5,59	2 ^h	0,57
21	0,93	12,40	3,31	2 ^h	1,45

$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod. Die Reaktion (für $n = 2$) war nach 6 Minuten beendet,

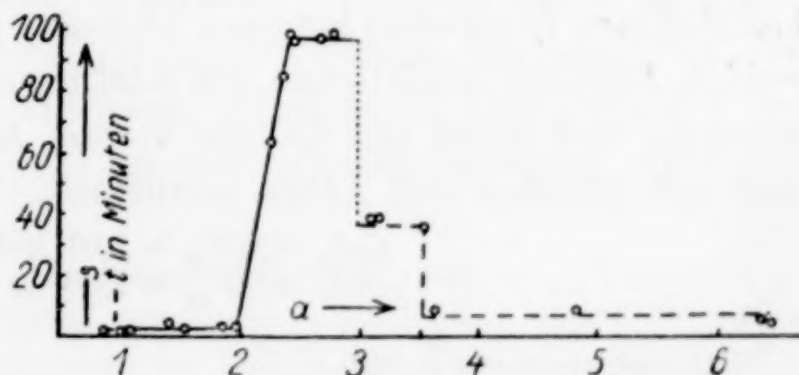


Fig. 7

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 168.

$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod. Die Reaktion (für $n = 2$) war nach 37 Minuten beendet,

$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod. Nach $t = 2$ Stunden waren (für $n = 2$) 98% Jod verbraucht,

$\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reagiert nicht mit Jod.

Strontiumthiosulfat

Darstellung¹⁾: Eine konzentrierte Lösung von Natriumthiosulfat wurde der äquivalenten Menge einer gleichfalls konzentrierten Lösung von Strontiumchlorid hinzugefügt. Hierauf wurde das ausgefällte Strontiumthiosulfat abgesaugt, in heißem Wasser umkristallisiert, dreimal mit eiskaltem Wasser gewaschen, mit Alkohol und Äther und schließlich zwischen Filtrierpapier getrocknet. Das Filtrat und die Waschwasser wurden so lange mit Methylalkohol versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Hierauf wurde mit dem Salz, wie oben angegeben verfahren.

Gef. 30,47% = 4,86 Mol H_2O
Ber. 31,09% = 5,00 „ H_2O .

Reaktionsvermögen

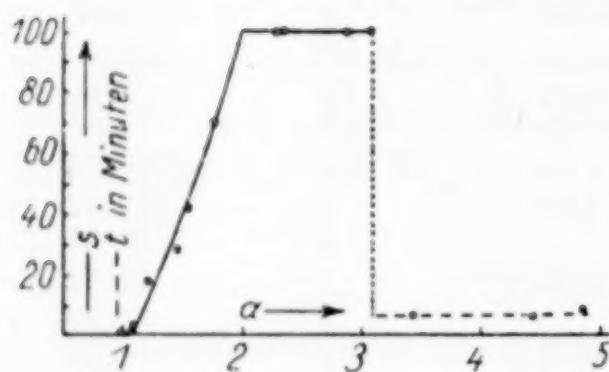


Fig. 8

$\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod.

Die Reaktion ist (für $n = 2$) nach 6 Minuten beendet,

$\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit Jod.

Nach $t = 2$ Stunden waren (für $n = 2$) 99,5% Jod verbraucht,

$\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ reagiert nicht mit Jod.

Bariumthiosulfat

Darstellung²⁾: Einer konzentrierten Lösung von Bariumchlorid wurde eine ziemlich konzentrierte Natriumthiosulfatlösung unter beständigem Digerieren langsam hinzugefügt. Das in silberglänzenden weißen Blättern ausfallende Bariumthiosulfat wurde abgesaugt, mit warmem und dann mit kaltem Wasser mehrere Male ausgewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet.

Gef. 6,83% = 1,01 Mol H_2O
Ber. 6,73% = 1,00 „ H_2O .

¹⁾ Vgl. Anm. 3, S. 175.

²⁾ M. MUTNIANSKY, Z. analyt. Chem. 36 (1897), 220.

Reaktionsvermögen

$\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reagiert nicht mit Jod.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Versuche haben gezeigt, daß das Kristallwasser der Thiosulfate einen außerordentlichen Einfluß auf die Reaktion zwischen Thiosulfat und Jod ausübt. Es besitzt infolge seines hohen Dipolmomentes die Fähigkeit, Kristallgitter aufzuweiten und damit das Reaktionsvermögen eines Stoffes zu erhöhen oder überhaupt erst zu ermöglichen. BILTZ¹⁾ hat auf Grund von Untersuchungen über die Anlagerung von Ammoniak an Fluoride den Zusammenhang von Gitterenergie, Gitterweiterung und Reaktionsvermögen festgestellt, indem er nachwies, daß erst nach der Aufweitung des Gitters mit Wasser die sonst indifferenten Fluoride befähigt sind, Ammoniak aufzunehmen.

Ähnliche Verhältnisse treffen für die Thiosulfathydrate zu. Das eingelagerte Wasser hat eine Erweiterung des Ionenabstandes, also eine Schwächung der Gitterkräfte zur Folge. Die Abnahme der Gitterenergie bewirkt aber eine Zunahme der Reaktionsfähigkeit.

Als äußerliches Kennzeichen der mit abnehmendem Wassergehalt zunehmenden Gitterenergie durch Annäherung der Ionen kann man die gleichfalls wachsende Härte der Salzhydrate heranziehen, die in vielen Fällen, so besonders deutlich am Lithium-, Rubidium- und Cäsiumsalz beobachtet werden konnte. BILTZ²⁾ hat an Hand verschiedener Beispiele auf den Zusammenhang zwischen Härte und chemischer Widerstandsfähigkeit hingewiesen und GOLDSCHMIDT³⁾ fand auf Grund seiner Untersuchungen über den Bau von Kristallen, daß die Härte von Kristallen gleichen Baues und Partikeln analoger Ladung mit abnehmendem Partikelabstand zunimmt. Die Annahme einer sprunghaft eintretenden Änderung der Härte wird durch einen rein qualitativen Befund am Lithiumthiosulfat gestützt. Dieses Salz kristallisiert mit 3 Mol Wasser in Nadeln, welche so weich sind und zusammenkleben, daß sie nicht gepulvert werden können. Bei der Entwässerung bleiben diese äußerlich erkennbaren Eigenschaften bis zum Hydratgehalt von $2\frac{1}{2}$ Mol im wesentlichen erhalten. Erst bei

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 351.

²⁾ W. BILTZ, Naturw. **13** (1925), 500.

³⁾ V. GOLDSCHMIDT, Skrifter utgitt av. det Norske Videnskaps-Akademi i. Oslo **8** (1926), 156.

Erreichung dieses Hydrates ist eine plötzliche Verfestigung und Erhärtung des Materials deutlich erkennbar, so daß es in diesem Zustand fein und gleichmäßig verrieben werden kann. Im guten Einklang damit steht die große, scharf ausgeprägte Änderung der Reaktivität an dieser Stelle.

Die Änderungen des Reaktionsvermögens erfolgen in fast allen Fällen nicht kontinuierlich, sondern sprungweise bei bestimmten Hydratstufen der einzelnen Thiosulfate.

Die Reaktionskurven illustrieren zur Genüge, wie trotz verschiedenen Wassergehalts die Reaktionsgeschwindigkeiten dieselben bleiben, und es folgt notwendigerweise daraus, daß innerhalb dieses Kristallwasserbereichs auch die Ionenabstände unverändert bleiben werden. Dagegen sind an den Hydratpunkten, die eine sprunghafte Änderung der Reaktionsfähigkeit erkennen lassen, auch plötzliche Änderungen der Gitterenergie anzunehmen, bei Betrachtung der Reaktionskurven in Richtung des abnehmenden Kristallwassergehalts also eine sprunghafte Annäherung der gegenpoligen Ionen.¹⁾

An Hand dieser Ergebnisse kann man weiter schließen, daß eine katalytische Einwirkung des Wassers auf den Reaktionsverlauf nicht in Frage kommen kann, da die durch stöchiometrische Zahlen begrenzten, verschieden großen Wassermengen bei katalytischem Einfluß natürlich nicht die gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben würden. Der Reaktionsverlauf in der Hydratreihe ein und desselben Salzes ist also allein von dem Ionenabstand abhängig, während die Reaktionsfähigkeit maßgeblich durch die Gitterenergie und allerdings in untergeordnetem Maße durch die Affinitätsgröße des Kations zum Jod sowie weiterhin durch die als Folge der Reaktion neu hinzutretenden Komponenten, Jodid und Tetrathionat, beeinflusst werden dürfte.

In der folgenden Tabelle sind die Thiosulfathydrate gleichen Reaktionsvermögens zu Gruppen (Horizontalreihen) zusammengefaßt.

¹⁾ In einem bestimmten Kristallwasserbereich der Thiosulfate des Rubidiums, Calciums und Strontiums nimmt die Reaktivität mit abnehmendem Kristallwassergehalt allmählich ab, was sich in den schräg abfallenden Teilstrecken der entsprechenden Reaktionskurven ausdrückt. In diesen Fällen haben wir also andersartig gebundenes Kristallwasser anzunehmen, und es hat nach dem zuvor Gesagten die kontinuierlich abnehmende Reaktivität dieser Salze ihren Grund in einer allmählichen Annäherung der Ionen.

Reaktionsvermögen fester Thiosulfate mit Jod (J : Thiosulfat = 1 : 3)

Reaktionsvermögen	Thiosulfat von									
	Li	Na	K	NH ₄	Rb	Cs	Mg	Ca	Sr	Ba
Reaktion nach 1½ Min. beendet		5H ₂ O								
nach 6 Min. beendet								6H ₂ O	5H ₂ O	
nach 23 Min. beendet					2H ₂ O					
nach 37 Min. beendet								3½H ₂ O		
Gefunden	Berechnet									
s = 95–100 %	8,6 · 11 = 95	3H ₂ O						3H ₂ O	3H ₂ O	
s = 86 %	8,6 · 10 = 86		4H ₂ O							
s = 69 %	8,6 · 8 = 69		3H ₂ O							
s = 59 %	8,6 · 7 = 60		2⅓H ₂ O							
s = 37 %	8,6 · 4 = 34	2½H ₂ O	1⅓H ₂ O							
s = 25 %	8,6 · 3 = 26						6H ₂ O			
s = 9 %	8,6 · 1 = 8,6	2H ₂ O		>1⅓H ₂ O						
s = 0 %	8,6 · 0 = 0	1H ₂ O?		1⅓H ₂ O	1H ₂ O	1H ₂ O	1H ₂ O	3H ₂ O	2H ₂ O	1H ₂ O

Von besonderem Interesse erscheint bei dieser Zusammenstellung die Tatsache, daß die *s*-Werte, welche den Verbrauch von Jod nach 2 Stunden Reaktionsdauer in Prozenten angeben, in großer Annäherung einen gemeinsamen Teiler (8,6) haben (vgl. die zweite senkrechte Spalte). Hieraus ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, daß die Abnahme der Reaktivität und damit der Gitterenergie bei sukzessiver Dehydratation in ganz bestimmten ganzzahligen Verhältnissen sprungweise erfolgt. Röntgenographische Untersuchungen zur Klärung dieser Angelegenheit sind in Vorbereitung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Überlassung von Apparaten zur Durchführung vorliegender Untersuchung.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1931.

Über ein wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer

Von J. TILLMANS und P. HIRSCH

Unter diesem Titel beschäftigt sich J. E. ORLOW in Band 191 dieser Zeitschrift, S. 87, mit dem von J. TILLMANS und O. HEUBLEIN¹⁾ in die Wasserchemie eingeführten Begriff der aggressiven Kohlensäure. Er behauptet, daß die Teilung der freien Kohlensäure natürlicher Wässer in zugehörige und in aggressive Kohlensäure theoretisch nicht begründet sei. Er führt aus, daß die aggressive Kohlensäure nicht als genaues Maß für die angreifende Wirkung des Wassers dienen könne, weil sie nichts über die Geschwindigkeit des stattfindenden Angriffs aussagt. ORLOW stellt nun gewisse reaktionskinetische Betrachtungen an, aus denen er seinerseits ein genaues Maß für die Aggressivität natürlicher Wässer herleiten will. Die Ausführungen ORLOW's können nicht unwidersprochen bleiben.

Der in der Wasserchemie gebräuchliche Begriff der aggressiven Kohlensäure sei auch für die Leser dieser Zeitschrift zunächst kurz erläutert. Für die Beständigkeit einer Lösung von Calciumbicarbonat in Wasser ist bekanntlich die Gegenwart von freier Kohlensäure erforderlich. Freie Kohlensäure wirkt in dem Sinne, daß CO_3'' -Ionen weggenommen werden unter Bildung von HCO_3' -Ionen, wodurch das Ionenprodukt $[\text{CO}_3''] \cdot [\text{Ca}']$ herabgesetzt wird. Freie Kohlensäure wirkt also der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von CaCO_3 und damit seiner Ausscheidung entgegen. Um eine bestimmte Konzentration an Calciumbicarbonat in Lösung zu halten, ist eine ganz bestimmte Konzentration an freier Kohlensäure erforderlich. Diese Konzentration an freier Kohlensäure wurde für die verschiedenen Konzentrationen an Calciumbicarbonat von J. TILLMANS und O. HEUBLEIN für normale Temperatur bestimmt und in einer Kurve festgelegt. Sie legten dieser Kohlensäure den Namen „zugehörige Kohlensäure“ bei. Erst die über den Betrag der zugehörigen Kohlensäure hinausgehende Kohlensäuremengen sind imstande, kohlensauen Kalk aufzulösen. Die Kohlensäuremenge, die imstande ist,

¹⁾ J. TILLMANS u. O. HEUBLEIN, Ges. Ing. 1912, 35, 669.

festen kohlensauren Kalk unter Bildung von Kalziumbikarbonat aufzulösen, heißt die „aggressive Kohlensäure“. Neuerdings haben TILLMANS, HIRSCH und HECKMANN¹⁾ auch für höhere Temperaturen die Kurven für das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht ermittelt.

Der Ansicht ORLOW's, die Teilung der freien Kohlensäure in zugehörige und aggressive Kohlensäure sei theoretisch nicht begründet, liegt eine verkehrte Auffassung dieser Begriffe zugrunde. Mit dieser irrigen Auffassung haben wir uns bereits in einem früheren Fall auseinandergesetzt.²⁾ Wir haben darauf hingewiesen, daß zwischen den Molekülen der zugehörigen und der Überschußkohlensäure nicht der geringste Unterschied besteht, was ihren chemischen Zustand betrifft. Die Unterscheidung ist eine rein rechnerische, auf Grund des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts.

Daß ORLOW der aggressiven Kohlensäure die eben gekennzeichnete, falsche Auffassung unterstellt, ist um so verwunderlicher, als diejenige Größe, die er selbst im folgenden als das wahre Maß der Aggressivität anzuwenden empfiehlt, ebenfalls eine Zweiteilung in sich birgt, bei der eine vollständig analoge irrige Auffassung möglich wäre. Sein $[H']_{agr.}$, das er als exaktes Maß der Aggressivität anspricht, stellt gewissermaßen eine „aggressive Wasserstoffionenkonzentration“ dar, die zur Gesamtwasserstoffionenkonzentration in ganz ähnlicher Beziehung steht wie die aggressive Kohlensäure zur gesamten freien Kohlensäure.

Was die Geschwindigkeit des Angriffs des Wassers auf kohlensauren Kalk betrifft, ist zu sagen, daß die aggressive Kohlensäure von uns auch niemals als Maß für diese Geschwindigkeit aufgefaßt worden ist, wie schon in der ersten Veröffentlichung von TILLMANS und HEUBLEIN über die aggressive Kohlensäure auseinandergesetzt³⁾ und in weiteren Arbeiten stets betont worden ist.⁴⁾ Der Gedanke, die Kinetik der Auflösung von kohlensaurem Kalk durch Wasser, das aggressive Kohlensäure enthält, zu studieren, ist ebenfalls bereits in der oben zitierten ersten Veröffentlichung von TILLMANS und HEUBLEIN über

¹⁾ J. TILLMANS, P. HIRSCH u. W. R. HECKMANN, Das Gas- und Wasserfach, 1931, S. 1.

²⁾ Gas- und Wasserfach 72 (1929), 690.

³⁾ I. c.

⁴⁾ Vgl. J. TILLMANS, Untersuchung von Wasser und Abwasser, W. Knapp, Halle/S. 1915, S. 107.

die aggressive Kohlensäure ausgesprochen und von uns in der Zwischenzeit häufig erwogen worden. Jedenfalls war es notwendig, zuvor die statische Seite des Vorganges aufzuklären, die in der Kurve für die aggressive Kohlensäure festgelegt ist. Zur Untersuchung der Kinetik sind wir erst in der letzten Zeit gekommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind von dem ersten von uns in großen Zügen auf der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Frankfurt a. M. 1930 in der Fachgruppe für Wasserchemie vorgetragen worden.¹⁾ Eine ausführlichere Darstellung der Untersuchungen findet sich in der Dissertation von Herrn ESCHENBRENNER²⁾ und wird demnächst veröffentlicht werden. Die Ableitungen ORLOW's scheinen uns jedenfalls nicht die Lösung dieses Problems zu sein.

Daß die Zahlenwerte der aggressiven Kohlensäure allein noch keinen Aufschluß über die Geschwindigkeit des Wasserangriffes auf kohlensauren Kalk geben, tut jedoch der eigentlichen Bedeutung der aggressiven bzw. der zugehörigen Kohlensäure keinen Abbruch für diejenigen Fälle, für deren Bearbeitung diese Begriffe geschaffen worden sind, das sind insbesondere die Fragen der Trinkwasserentsäuerung. Wenn die Aggressivität eines Wassers durch irgendein Entsäuerungsverfahren beseitigt werden soll, muß man eben die Lage des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts kennen, man muß ferner die zugehörige Kohlensäure kennen, um zu wissen, wieviel freie Kohlensäure dem Wasser entzogen werden muß.

ORLOW leitet nun auf Grund einer Reihe theoretischer Spekulationen eine Formel für die Geschwindigkeit der Auflösung kohlensauren Kalks durch aggressives Wasser ab. Wenn er nun in seiner Formel die Geschwindigkeit = 0 setzt, d. h. wenn er den Grenzfall annimmt, daß das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht erreicht ist, dann geht seine Geschwindigkeitsformel über in die bekannte Formel für das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht

$$\text{Zugehörige CO}_2 = \left(\frac{\text{Gebundene CO}_2}{K} \right)^3.$$

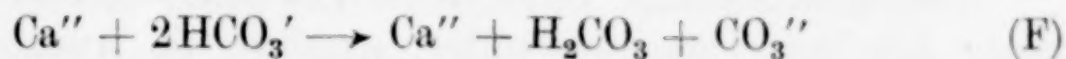
Dieses Ergebnis ist das Bestechende an der Ableitung ORLOW's.

Die Ableitung ruht jedoch auf zweifelhafter theoretischer Grundlage. Die Geschwindigkeit der Auflösung des kohlensauren Kalks durch die freie Kohlensäure des Wassers wird aufgefaßt als die Differenz der Geschwindigkeiten zweier entgegengesetzter Vorgänge: der

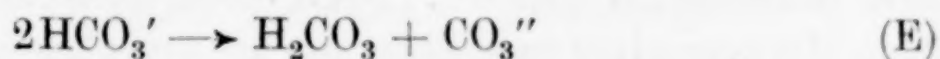
¹⁾ Jahrbuch „Vom Wasser“, IV. Bd., Berlin 1930.

²⁾ ESCHENBRENNER, Dissertation, Frankfurt. a. M. 1930.

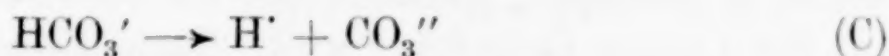
eigentlichen Auflösung und deren Umkehrung, der Ausscheidung von Calciumcarbonat aus der Lösung. Für die CaCO_3 -Ausscheidung, die folgendermaßen angegeben wird:



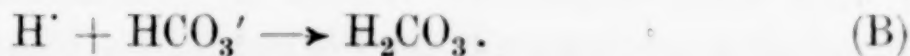
wird zunächst angenommen, daß die eigentliche Ausfällung des jeweils vorhandenen CaCO_3 sehr schnell vor sich geht und daß die Geschwindigkeit der Reaktion bedingt wird durch den Teilvorgang:



der seinerseits besteht aus den beiden Teilreaktionen:



und



Diese Teilreaktionen (B) und (C) sollen geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang sein und es wird daraus hergeleitet, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (F) deshalb nur von der Konzentration der Bicarbonationen und zwar von deren Quadrat abhängig sei und deshalb als Reaktion zweiter Ordnung verlaufen müsse. Wir möchten jedoch dagegen das Bedenken äußern, daß die Reaktionen (B) und (C) einfach die beiden Dissoziationsstufen der Kohlensäure darstellen und daß man von diesen Ionenreaktionen praktisch momentanen Verlauf anzunehmen hat. Daß dies für die Dissoziation der Kohlensäure ebenso gilt wie für die anderer Säuren und Basen, ist von A. THIEL und R. STROHECKER¹⁾ nachgewiesen worden; hierauf basieren überhaupt die von diesen Autoren ausgeführten Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Hydratation der Kohlensäure und über die wahre Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

Für die Geschwindigkeit des umgekehrten Vorganges, der eigentlichen Auflösung, soll nun, ganz anders wie bei der Ausfällung, nach ORLOW nur die Geschwindigkeit maßgebend sein, mit der die Wasserstoffionen aus der Lösung in die Grenzschicht zwischen Lösung und Oberfläche des festen CaCO_3 übertreten. Diese Diffusionsgeschwindigkeit des Auflösungs Vorganges wird der Wasserstoffionenkonzentration proportional gesetzt. Hierbei vermischen wir die Erklärung, wieso nur

¹⁾ A. THIEL u. R. STROHECKER, Ber. d. D. Chem. Ges. **47** (1914), 945, 1061, sowie R. STROHECKER, Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **31** (1916), 146.

bei der hinläufigen, nicht auch bei der rückläufigen Reaktion die Diffusion eine Rolle spielt und weshalb nur die Diffusion der Wasserstoffionen, nicht auch die anderer beteiligter Molekülarten.

ORLOW teilt einige Versuche mit, welche die eine Teilannahme seiner Ableitung beweisen sollen, nämlich die Annahme über die Geschwindigkeit der Ausscheidung des kohlensauren Kalks. Diese Versuche sind nach unserer Meinung nicht einwandfrei. Aus einer Calciumbicarbonatlösung wird durch einen Luftstrom die vorhandene freie Kohlensäure entfernt. Nach einem bestimmten Zeitpunkt wird dann Marmorpulver zugegeben, um die Ausscheidung des kohlensauren Kalks einzuleiten, während durch den Luftstrom die Flüssigkeit weiter in Bewegung gehalten und die entbundene freie Kohlensäure aus der Lösung fortgeführt wird. Nach bestimmten Zeiten wird der jeweils noch vorhandene Gehalt an Calciumbicarbonat titriert. Die Ergebnisse werden nach der Formel für die bimolekularen Reaktionen ausgewertet. ORLOW stellt fest, daß die so erhaltenen Werte „im Anfang eine geringe Abweichung von dem richtigen Reaktionsverlauf“ zeigten. Darum wird eine Umrechnung der Werte ausgeführt, bei der als Anfangsmoment des Versuches derjenige gewählt wird, der 30 Minuten nach Einführung des Marmors eintritt.

Dies bedeutet jedoch folgendes: Nach 30 Minuten, also an dem nun als Anfangspunkt für die Berechnung gewählten Zeitpunkt; ist bereits die Hälfte des gesamten Bicarbonats aus der Lösung ausgeschieden. Die Übersättigung der Lösung war nämlich zu Beginn der Reaktion sehr stark, weshalb die Ausfällung zunächst sehr schnell vor sich ging. Bei dieser Ausfällung wird jedoch eine dem ausgeschiedenen CaCO_3 äquivalente Menge Kohlensäure frei. Der Grad der Übersättigung der Lösung geht während der Ausfällung schnell zurück: einmal durch dieses Freiwerden von Kohlensäure und außerdem dadurch, daß die für die Beständigkeit der Lösung erforderliche zugehörige Kohlensäure schnell abnimmt. Die Lösung nähert sich schnell dem Kalk-Kohlensäuregleichgewicht. Hierauf beruht das Abstoppen der Reaktionsgeschwindigkeit. Die weitere Ausscheidung von kohlensaurem Kalk schreitet dann nur in dem Maße vorwärts, als die entstehende freie Kohlensäure durch den Luftstrom wieder weggeführt wird. Die zugehörige Kohlensäure erreicht bald sehr niedrige Werte. Die freie Kohlensäure muß dann auf äußerst geringe Gehalte reduziert werden, wenn das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht weiterhin unterschritten und dadurch weitere Ausscheidung von kohlensaurem Kalk bewirkt werden soll. Dies erfordert Zeit.

Da keine Kontrolle über die vorhandene freie Kohlensäure ausgeübt wurde, nehmen wir an, daß die von ORLOW festgestellten Zahlen nur ein Bild für das Tempo der Entfernung der freien Kohlensäure darstellen und nicht das, was ORLOW in ihnen sieht.

Für seine Hauptgleichung für die Geschwindigkeit des Kalkangriffes, aus der er sein „wahres Maß für die Aggressivität natürlicher Wässer“ ableitet, bringt ORLOW keine experimentellen Belege. Hier können wir nun unser obenerwähntes neues Versuchsmaterial verwenden, um die Richtigkeit der Formel nachzuprüfen.

Für sein $[H]_{agr.}$, das das wahre Maß der Aggressivität darstellen soll, gibt ORLOW folgende Formel an:

$$[H]_{agr.} = 3 \cdot 10^{-7} \frac{b - 6,157 \cdot 10^{-3} \cdot a^3}{a}.$$

Wir probierten zunächst an Hand der Tabelle 5 der Arbeit ORLOW's aus, in welchem Maß ORLOW die Größen a und b in dieser Formel ausgedrückt hat, wobei sich ergab, in Übereinstimmung mit einer Angabe auf S. 99, daß diese Werte in Kubikzentimeter $n/10$ für 100 cm³ Wasser (Millimol in Liter) auszudrücken sind.

Sodann gingen wir an die Auswertung unserer Versuchsergebnisse.¹⁾ Aus Raumangel können wir hier nicht angeben, wie sie gewonnen sind. Wir müssen darauf verweisen, daß diese Versuche im Jahrbuch „Vom Wasser“, 4 (1930) von dem ersten von uns kurz beschrieben wurden und demnächst noch ausführlicher veröffentlicht werden sollen.

Die Versuche lieferten uns eine Schar von Kurven, welche die Abhängigkeit der gebundenen ($= \frac{1}{2}$ Bicarbonat-)Kohlensäure von der Berührungszeit des Wassers mit dem Marmor darstellen. In diesen Kurven gibt der Differentialquotient der gebundenen Kohlensäure nach der Zeit die momentane Entsäuerungsgeschwindigkeit an, also jenes kinetische Maß der Aggressivität, das ORLOW berechnen will. Wir haben nun in solchen Kurven durch Anlegen der Tangenten diejenigen Punkte aufgesucht, in denen der Differentialquotient jeweils den Wert $\frac{1 \text{ mg im Liter}}{1 \text{ Min.}}$ anzeigt. Diese Punkte geben verschieden zusammengesetzte Wässer an, die sämtlich die gleiche momentane Entsäuerungsgeschwindigkeit aufweisen. Für diese Wässer haben wir, wie die folgende Übersicht zeigt, $[H]_{agr.}$ nach ORLOW's Formel berechnet:

¹⁾ ESCHENBRENNER, l. c.

Freie und gebundene CO ₂ , mg i. L.	Gebundene CO ₂ , mg i. L.	Freie CO ₂ , mg i. L.	Aggressive CO ₂ nach der Kurve von TILLMANS u. HEUBLEIN	[H] _{agr.} · 10 ⁸
60	45	15	11	4,23
50	39,6	10,4	7,1	3,342
40	34	6	4,25	2,205
30	27,7	2,3	1,3	0,954
20	19	1	1	0,650

Das nach ORLOW berechnete $[H]_{agr.}$, das die kinetische Aggressivität zum Ausdruck bringen soll, müßte also für alle diese Wässer das gleiche sein. Wie man sieht, ist jedoch davon keine Rede.

Zusammenfassend müssen wir sagen, daß sowohl aus theoretischen Erwägungen als auch nach den Ergebnissen unserer Versuche das $[H]_{agr.}$ nach ORLOW kein wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer darstellt.

Frankfurt a. M., Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1931.

Über Molybdän(III)-ammine

Von ARTHUR ROSENHEIM, GERHARD ABEL¹⁾ und RITA LEWY²⁾

Zwischen zahlreichen Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns und denen des dreiwertigen Chroms besteht bekanntlich eine weitgehende Analogie. Dieselbe erstreckt sich u. a. auf die auf pyrogenem Wege entstehenden Halogenverbindungen, da MoCl_3 und MoBr_3 fast ebensowenig löslich sind wie das CrCl_3 , ferner auf die Doppelhalogenverbindungen, da die Chloride $\text{R}_2[\text{MoCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowohl wie die der Zusammensetzung $\text{R}_3[\text{MoCl}_6]$ Verbindungen des Chroms ganz entsprechen, und vor allem auf die Alkalihexarhodanide der Zusammensetzung $\text{R}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$, die durch die Arbeiten von A. CHILESOTTI leicht zugänglich geworden sind, und deren vollständige Analogie mit den Chromhexarhodaniden durch A. ROSENHEIM und A. GARFUNKEL³⁾ endgültig nachgewiesen sind.

Angesichts dieses sehr ähnlichen Verhaltens erschien es möglich, daß das dreiwertige Molybdän als Zentralatom stark komplexer Metallammine auftreten könnte, und da die Zahl derjenigen Elemente, die derartige Verbindungen bilden, bisher verhältnismäßig beschränkt ist — außer dem dreiwertigen Chrom und Kobalt bilden nur die Platinmetalle mannigfache sehr beständige Verbindungsreihen von Metallaminen —, so schien es lohnend, die Einwirkung organischer Basen auf Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns zu untersuchen. Die folgenden Ergebnisse bestätigen diese Annahme weitgehend, da es nicht nur gelungen ist, anionisch fungierende Molybdänammine und elektrisch neutrale Verbindungen zu isolieren, sondern auch Anzeichen dafür gefunden wurden, daß bei geeigneten Versuchsbedingungen mannigfache Verbindungsreihen von kationischen Molybdän(III)-amminen existenzfähig sind. Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse sollen den Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen dieser Reaktionen bilden.

¹⁾ G. AREL, Diss. Berlin 1931. „Über Molybdän(III)-ammine und innerkomplexe Salze des dreiwertigen Molybdäns.“

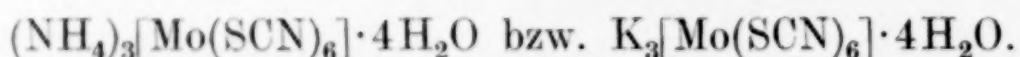
²⁾ R. LEWY, Diss. Berlin 1931. „Über Molybdän(III)-ammine.“

³⁾ A. ROSENHEIM u. A. GARFUNKEL, Ber. 41 (1908), 2386; 42 (1909), 149 u. 2295.

I. Über Dipyridin-tettrarhodanato-Molybdän(III)-säure und ihre Salze

Nach den durch SAND und BURGER¹⁾ vervollkommeneten Vorschriften von CHILESOTTI wurde Ammonium- und Kalium-Molybdän(III)-hexarhodanid dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde eine konzentrierte Lösung von 30 g käuflichem Ammoniumparamolybdat mit einer Lösung von 100 g Ammoniumrhodanid in 150 cm³ Wasser versetzt und nach Zusatz von 150 cm³ Salzsäure ($D = 1,19$) unter Durchleiten von Kohlensäure und unter mechanischer Rührung an einer 500 cm² großen blanken Platinblechkathode mit einem Strom von 2 Amp. elektrolytisch reduziert. Die Anode bestand in einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Tonzelle, in die ein Bleiblech eintauchte. Die Reduktion wurde fortgesetzt, bis die anfangs rote Lösung hellgelb gefärbt war; sodann wurde der Elektrolyt im geschlossenen Gefäß stehengelassen, wobei nach 12 Stunden eine reichliche Ausbeute der Verbindung auskristallisierte. Auf demselben Wege wie das Ammoniumsalz, nur unter Anwendung von Kaliummolybdat und Kaliumrhodanid, wurde das Kaliumsalz erhalten.

Die erhaltenen Salze konnten durch Umkristallisieren leicht gereinigt werden und entsprachen der Zusammensetzung



Wenn man das erhaltene wasserhaltige Ammoniumsalz mit einem Überschuß an Pyridin — etwa 7 Mol Pyridin auf 1 Mol des Salzes — schwach erwärmte, so ging es sofort in Lösung, und die rotbraune Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem Kristallbrei, der, abgesaugt und auf Ton getrocknet, eine rötlich-gelbe Farbe zeigte. Die Verbindung ließ sich aus Äthylalkohol sowie aus Methanol unter Zusatz von einigen Tropfen Pyridin leicht umkristallisieren und ergab gelbe prismatische Kristalle, deren Analyse zeigte, daß das schon von SAND und BURGER erhaltene und von ROSENHEIM und GARFUNKEL erneut dargestellte „anormale“ Pyridiniumsalz vorlag:

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6\text{H}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$.	Berechnet:	Gefunden:
Mo	10,45%	10,30%
N	18,30	18,65
S	20,95	20,81

Ganz anders verlief die Reaktion, wenn man Pyridin in der Wärme auf die kristallwasserfreien Salze einwirken ließ. 30–40 g der Hexarhodanide wurden zur Entwässerung im Aluminiumblock unter wiederholtem Umrühren etwa 2 Stunden lang auf 120–130° erwärmt,

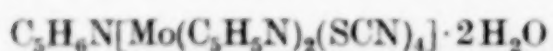
¹⁾ J. SAND u. O. BURGER, Ber. 38 (1905), 3884.

wobei die Verbindungen sich nicht zersetzten, wie daraus hervorging, daß das tiefrote Produkt sich mit gelber Farbe leicht in Wasser löste, und daß aus dieser Lösung die unveränderten Hexarhodanide wieder auskristallisierten. Ließ man auf diese Verbindungen bei höherer Temperatur Pyridin einwirken, so entstanden Salze der Dipyridin-tetrarhodanato-Molybdän(III)-säure und durch Hydrolyse aus ihnen die freie Säure selbst. Diese Säure entspricht in ihrer Konstitution vollständig der das sogenannte REINECKE'sche Salz bildenden Chromverbindung, nur daß in ihrer Basizität, wie unten weiter ausgeführt wird, eine Anomalie zu bestehen scheint, für die eine Erklärung bisher nicht erbracht werden konnte. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde nach mannigfachen Vorversuchen das folgende Verfahren ausgearbeitet.

15 g wasserfreies $(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$ wurden in einem kleinen Kölbchen mit Rückflußkühlung mit 15 g Pyridin übergossen, wobei starke Wärmetönung auftrat, und dann 15–20 Minuten lang zum Sieden erhitzt, wobei reichliche Mengen Ammoniak entwichen. Die warme Flüssigkeit wurde in eine Schale gegossen, worin sie alsbald zu einem Kristallbrei erstarrte, der auf Ton abgepreßt und mehrere Stunden lang an der Luft getrocknet wurde. Das erhaltene trockene Produkt, das, wie die mikroskopische Betrachtung zeigt, aus einem Gemenge von gelben Nadeln und Tafeln besteht und daneben etwas farbloses Ammoniumrhodanid enthält, wird mit heißem, nicht siedendem essigsäuren Wasser wiederholt so lange behandelt, als etwas in Lösung geht, und die Lösung stets von dem zuerst breiigen, dann festen Rückstande abfiltriert.

Aus dieser wäßrigen Lösung, deren Volumen ungefähr 5–6 Liter betrug, kristallisierte in schönen gelben Nadeln die freie Säure aus. Der feste Rückstand, ein Pyridinsalz, war in Äthylalkohol und Aceton in geringem Maße löslich, löste sich aber leichter in Methylalkohol und vor allem in Pyridin selbst. Aus letzterem umkristallisiert, schied es sich in großen gelben, würfelartigen Tafeln ab. Die Analyse¹⁾ des Produktes zeigte, daß das einbasische Pyridiniumsalz der Dipyridin-tetrarhodanato-Molybdän(III)-säure vorlag.

¹⁾ Zur Molybdänbestimmung wurden gewogene Mengen im Porzellantiegel vorsichtig verascht, wobei MoO_3 zurückblieb. Zur Rhodanbestimmung wurden gewogene Mengen mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs wurde nach DUMAS ausgeführt.

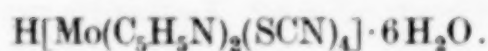


Berechnet:

Gefunden:

Mo	15,92 %	16,10; 15,83 %
N	16,28	16,30; 16,19
S	21,25	20,82; 21,38

Aus der oben beschriebenen wäßrigen Lösung kristallisierte in feinen gelben Nadeln die freie Säure aus, die, in reinem Zustande wenig in Wasser löslich, demselben sofort eine stark saure Reaktion verlieh. Beim Liegen an der Luft vertiefte sich die eigelbe Farbe der Säure zu einer braungelben. Die frisch dargestellte, nur kurze Zeit an der Luft auf Ton getrocknete Säure entsprach der Formel eines 6-Hydrates

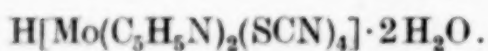


Berechnet:

Gefunden:

Mo	16,13 %	16,24 %
N	14,12	14,44
S	21,51	21,31

Wurde die Säure jedoch längere Zeit getrocknet — das Analysenmaterial wurde im Vakuum 24 Stunden lang über Schwefelsäure gehalten, wobei es eine einheitlich braungelbe Farbe annahm —, so ging sie in das 2-Hydrat über, das ebenfalls in Wasser, wenn auch nur wenig, löslich war.



Berechnet:

Gefunden:

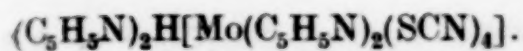
Mo	18,32 %	18,16; 18,17 %
N	16,03	16,03; 15,78
S	24,73	24,76; 24,73

Die letzten 2 Mol Wasser gingen auch beim stärkeren Trocknen, solange die Substanz unzersetzt ist, nicht fort.

Das Rohprodukt, das also hiernach neben der freien Säure ein Pyridiniumsalz enthielt, konnte auch ohne hydrolytische Einwirkung verarbeitet werden. Wurde es im Soxhletapparat mit Äthylacetat erschöpfend extrahiert, so lief die Lösung zuerst rötlich, dann gelb ab. Beim Erkalten schied sich aus dem Äthylacetat eine rote ölige Schicht ab, die beim Umrühren mit dem Glasstabe zu großen gelben, an der Oberfläche rötlich gefärbten Kristallen erstarrte. Aus der Äthylacetatlösung kristallisierte ebenfalls die gelbe Verbindung aus, und beide Teile konnten zusammen aus Alkohol umkristallisiert werden, aus dem sie sich ebenfalls in gelben Kristallen abschieden.

In der Hülse des Soxhlets blieb die freie Säure zurück, die, wie oben beschrieben, aus essigsaurem Wasser umkristallisiert werden konnte.

Die aus der Äthylacetatlösung gewonnenen gelben Kristalle erwiesen sich als ein **zwei** basisches Pyridiniumsalz:



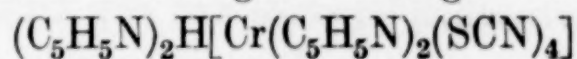
	Berechnet:	Gefunden:
Mo	14,88 %	14,87; 14,46 %
N	17,36	17,58; 16,83
S	19,87	19,81; 20,45

Es läge hier also ein „anormales“ zweibasisches Pyridiniumsalz vor, wenn die Säure, wie es die Konstitutionsformel verlangt, einbasisch fungiert.

Ebenso wie aus den Ammoniummolybdänhexarhodanid kann man diese bisher beschriebenen Verbindungen aus dem Kaliumsalz erhalten. Bei der Behandlung mit siedendem Pyridin scheidet sich hierbei KCNS ab, das man durch Absaugen von der heißen Pyridinlösung und Nachwaschen mit Pyridin abtrennt. Sonst bleibt die Darstellung und Isolierung der beiden Verbindungen dieselbe wie bei der Anwendung des Ammoniumsalzes.

Die freie Säure ist in Alkohol und Aceton leicht löslich. In reinem Wasser löst sie sich, wie erwähnt, wenig und wird beim Erhitzen der Lösung unter Abscheidung von braunem $\text{Mo}(\text{OH})_3$ schnell hydrolysiert, während, wie oben angegeben, ein schwaches Ansäuern mit Essigsäure die Hydrolyse zurückhält. Ebenso wird sie naturgemäß sehr schnell bei Zusatz von Alkalien hydrolytisch zersetzt. In der absolut alkoholischen Lösung ist sie offenbar nur schwach ionisiert, da Lackmus durch eine solche Lösung kaum gerötet wird, während beim geringsten Wasserzusatz eine starke Rotfärbung auftritt.

Nach der Zusammensetzung der Säure und ihrer Analogie mit den dem REINECKE'schen Salze zugrundeliegenden Chromverbindungen muß sie einbasisch sein, und man könnte dementsprechend das zweibasische Pyridiniumsalz als „anormales“ Salz betrachten, zumal zahlreiche derartige anormale Pyridiniumsalze bekannt sind und speziell beim Chrom eine ganz analoge Verbindung



von PFEIFFER und OSANN¹⁾ schon dargestellt ist. Merkwürdigerweise entsprechen jedoch die meisten der im folgenden beschriebenen Salze dieser Säure der Zusammensetzung des „anormalen Salzes“ und sind scheinbar zweibasisch. Zweibasisch könnte jedoch diese Säure nur dann sein, wenn das zentrale Molybdänatom zweiwertig wäre, und diese Annahme ist sowohl angesichts der außerordentlich schwierigen Darstellbarkeit von Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns, das ein sehr hohes Reduktionspotential besitzt, wie ferner angesichts der Neigung des zweiwertigen Molybdäns zur Polymerisation

¹⁾ P. PFEIFFER u. W. OSANN, Ber. 39 (1906), 2115.

— das Molybdändichlorid hat bekanntlich die Formel Mo_2Cl_6 —, als auch endlich angesichts der vollständigen sonstigen Analogie dieser Verbindungen mit den komplexen Rhodaniden der dreiwertigen Elemente in keiner Weise diskutabel. Es wurden daher im folgenden für die Salze auf Grund ihrer analytischen Zusammensetzung die Formeln basischer Salze aufgestellt, unbeschadet der Erkenntnis, daß derartige basische Salze von Metallamminkationen bisher nicht bekannt sind und auch bei einigen anderen hier angewandten Kationen, wie dem Thallium und dem Guanidinium, kaum vorkommen. Diese Formeln sollen nur der Ausdruck der bisherigen analytischen Befunde sein, indem eine weitere Aufklärung dieser Tatsachen von späteren Versuchen erhofft wird.

Die Versuche, aus der freien Säure bzw. aus den Pyridiniumsalzen andere Salze zu erhalten, führten zu folgenden Ergebnissen.

Da Alkalisalze der Säure durch direkte Neutralisation derselben mit Alkalihydroxyden oder Carbonaten nicht erhalten werden konnten, da die oben erwähnte hydrolytische Zersetzung der Säure schneller eintrat als die Salzbildung, so wurde versucht, die Essigesterlösung des „anormalen“ Pyridiniumsalzes mit konzentrierter wäßriger Kaliumacetatlösung zu schütteln. Dabei schlug die rotgelbe Färbung der Lösung in hellgelb um, worauf die Essigesterschicht abgetrennt, mit Glaubersalz getrocknet und auf dem Wasserbade eingeeengt wurde. Es kristallisierten aus der Lösung gelbe Tafeln aus, die zum Unterschied von dem anormalen Pyridiniumsalze in Wasser löslich waren, jedoch dabei hydrolytisch zersetzt wurden, sich aber aus Aceton unzersetzt umkristallisieren ließen. Die erhaltene Verbindung enthielt Pyridin sowie die übrigen Bestandteile der Säure, Alkali und Essigsäure, und ihre Analyse führte zu Zahlen, die überraschenderweise auf ein Anlagerungsprodukt von Kaliumacetat an das anormale Pyridiniumsalz stimmten.

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{KCH}_3\text{CO}_2$	Berechnet:	Gefunden:
Mo	12,91 %	12,79 %
N	5,25	4,81; 5,14
S	17,26	18,05
N	15,07	15,47; 14,79

In ganz analoger Weise wurde beim Ausschütteln mit wäßriger Ammoniumacetatlösung ein Ammoniumsalz erhalten, das ebenfalls Essigsäure enthielt.

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{H}[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$	Berechnet:	Gefunden:
Mo	13,28 %	12,57 %
S	17,75	17,71
N	17,45	17,24; 17,81

Die Bildung derartiger Anlagerungsprodukte erscheint möglich angesichts der Tatsache, daß MAASS und SAND¹⁾ gut kristallisierende Anlagerungsprodukte von Essigsäure und Acetaten an Alkalichromhexarhodanide und Alkalimolybdänhexarhodanide schon beschrieben haben.

Die meisten der im folgenden beschriebenen Salze wurden angesichts der leichten Hydrolysierbarkeit der freien Säure durch Einwirkung der alkoholischen Lösung derselben auf ihre Umsetzungsgegenossen dargestellt. Setzte man zu einer Lösung der freien Säure in warmem Alkohol allmählich eine alkoholische Lösung von Hexamethylentetramin zu, so fiel alsbald ein hellgelber Niederschlag aus, der sich beim Erkalten der Lösung noch vermehrte und aus mikroskopischen würfelförmigen Tafeln bestand. Die Verbindung ist in kaltem Wasser nicht löslich und zersetzt sich in heißem Wasser unter Abscheidung von $\text{Mo}(\text{OH})_3$. Die Analyse ergab, daß hier ein einbasisches Hexamethylentetrammoniumsalz vorliegt.

$[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]\text{H}[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_4]$.	Berechnet:	Gefunden:
	Mo 15,31 %	15,22; 15,05 %
	N 22,33	22,10
	S 20,42	20,23; 20,76

Wurde eine wäßrige Aufschlammung der freien Säure mit einer wäßrigen Lösung von Guanidiniumcarbonat versetzt, so entstand unter Entweichen von CO_2 eine mikrokristallinische hellgelbe Fällung. Der aus mikroskopischen gelben Tafeln bestehende Niederschlag entstand auch, wenn man die Säure zunächst in Ammoniumcarbonatlösung löste und diese Lösung mit einer Guanidiniumchloridlösung umsetzte. Hier lag nach der Analyse wiederum ein „anormales“ zweibasisches Salz vor:

$(\text{CN}_3\text{H}_5)_2\text{H}[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.	Berechnet:	Gefunden:
	Mo 15,40 %	15,57; 15,50 %
	N 26,98	27,52; 27,51
	S 20,53	20,86

Wurde Thalliumcarbonat mit äquivalenten Mengen der Säure in Wasser gelöst, so entstand beim Erhitzen zwar eine hellgelbe kristallinische Fällung, die sich aber dabei sehr schnell hydrolytisch zersetzte. Diese Zersetzung wurde dadurch vermieden, daß eine alkoholische Lösung der Säure mit einer äquivalenten Menge Thalliumcarbonat, in Wasser gelöst, in der Kälte versetzt wurde, wobei derselbe hellgelbe Niederschlag entstand. Auch hier zeigte die Analyse, bei der nur das Verhältnis von Thallium zu Molybdän bestimmt

¹⁾ J. MAASS u. J. SAND, Ber. 41 (1908), 1500, 3374; 42 (1909), 2642.

werden konnte, daß merkwürdigerweise ein zweibasisches Salz vorliegt, für das vorläufig die folgende Formel angenommen sei¹⁾:

$\text{Ti}_2\text{OH}[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_4]$.	Berechnet:	Gefunden:
Mo	10,53 %	10,96; 10,88 %
Ti	44,73	44,56; 44,71

Eine alkoholische Lösung der Säure wurde mit einer alkoholischen Lösung der äquivalenten Menge Quecksilber(II)-chlorid versetzt. Beim Aufkochen färbte sich der zuerst entstandene braune amorphe Niederschlag weinrot und ging dabei in kleine Kristallnadeln über. Dieselbe Verbindung konnte aus der Lösung des Pyridiniumsalzes in Methanol bei Zusatz von Quecksilberchloridlösung erhalten werden. Der Niederschlag enthielt neben den übrigen Bestandteilen noch Chlor und es wurde deswegen nach dem analytischen Befunde²⁾ die folgende Formel für ihn angenommen:

$\text{HgCl}[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_4]$.	Berechnet:	Gefunden:
Hg	27,73 %	27,73; 28,18 %
Mo	13,28	13,50; 13,10
S	17,70	17,40

Bei Zusatz von alkoholischer Cadmiumacetatlösung zu der alkoholischen Lösung der freien Säure fällt ein Cadmiumsalz als hellgelber mikrokristallinischer Niederschlag aus, der ausgewaschen und getrocknet noch Essigsäure enthält, und dem demgemäß nach der Analyse³⁾ die Formel zuerteilt wurde:

$\text{Cd}(\text{CO}_2\text{CH}_3)[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_4]$.	Berechnet:	Gefunden:
Cd	17,08 %	17,60; 16,91 %
Mo	14,58	14,67; 14,00
S	19,44	19,19; 19,72

¹⁾ Zur Bestimmung von Thallium und Molybdän wurde eine gewogene Menge der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und durch Zusatz von einigen Körnchen KNO_3 oxydiert. Nach Oxydation der organischen Substanzen wurde die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak neutralisiert und TiJ durch Zusatz von Kaliumjodid gefällt. Aus dem Filtrat wurde die überschüssige Jodwasserstoffsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure entfernt und dann aus der wäßrigen Lösung nach Digerieren mit Schwefelammonium MoS_3 in üblicher Weise gefällt und als MoO_3 gewogen.

²⁾ Eine gewogene Menge der Substanz wurde mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und die erhaltene Lösung nach dem Verdampfen der Hauptmenge der Salpetersäure mit Ammoniak aufgenommen und zur Abscheidung von HgS mit Schwefelammonium längere Zeit digeriert. Aus dem tiefrot gefärbten Filtrate wurde in üblicher Weise MoS_3 gefällt und als MoO_3 zur Wägung gebracht.

³⁾ Gewogene Mengen der Substanz wurden mit Salpetersäure oxydiert und dann durch Kaliumcarbonatlösung Cadmiumcarbonat ausgefällt, das, in Schwefelsäure gelöst, als Cadmiumsulfat zur Wägung gebracht wurde. Im Filtrat des Cadmiumcarbonats wurde Molybdän in üblicher Weise als MoS_3 gefällt.

Dieses Cadmiumsalz läßt sich leicht in ein Cadmiumamminsalz überführen. Es wurde zu diesem Zwecke in kleinen Anteilen in siedendem konzentrierten Ammoniak mit tiefgelber Farbe gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten aus dem Filtrate des Rückstandes tiefgelbe, gut ausgebildete Nadeln aus. Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn man das Cadmiumsalz zunächst mit konzentriertem Ammoniak in der Kälte mehrere Stunden schüttelt, dann das Reaktionsgemisch erst zum Sieden erhitzt und von dem ungelösten Rückstand abfiltriert.

Die Analyse¹⁾ führte zu der Formel

$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_4]$.	Berechnet:	Gefunden:
Cd	16,46 %	17,00; 17,05 %
Mo	14,06	14,20; 14,19
S	18,74	18,65; 19,13
NH ₃	9,96;	9,61

Auch hier ist, wie schon oben angegeben, die Formel eines basischen Ammins vorläufig nur der Ausdruck des analytischen Befundes, nach dem die zweiwertige Base mit 1 Mol der einbasischen Säure die Verbindung bildet.

Ein ganz analoges Metallamminsalz bildet das zweiwertige Kupfer. Trägt man in eine Kupferamminsalzlösung, erhalten durch Versetzen von Kupferchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak, die freie Säure ein, so entsteht ein amorpher, moosgrüner Niederschlag, der nach 12stündigem Stehen abfiltriert und wiederholt mit konzentriertem Ammoniak ausgekocht wird, wobei er fast vollständig in Lösung geht. Aus dem Filtrat scheiden sich prachtvolle moosgrüne Kristallblättchen des Kupferamminsalzes ab, die über Ätzkali in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet werden. Die Analyse²⁾ führte zu der Formel:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_4]$.	Berechnet:	Gefunden:
Mo	15,13 %	15,36 %
Cu	10,01	10,00; 9,81 %
S	20,18	20,16; 20,20

Bei den Versuchen, in ganz entsprechender Weise ein Zinkamminsalz durch Eintragen der freien Säure in Zinkamminsalzlösungen zu

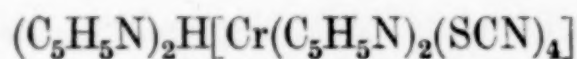
¹⁾ Zur Ammoniakbestimmung wird die Cadmiumamminverbindung in viel Wasser suspendiert, wobei sie ihr ganzes Ammoniak in der Kälte abgibt. Dann wird nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Cadmiumsalzes das Ammoniak titrimetrisch bestimmt.

²⁾ Eine gewogene Menge der Substanz wurde mit Salpetersäure versetzt und aus der Lösung Kupfer mit Na_2CO_3 -Lösung gefällt und nach dem Abfiltrieren elektrolytisch bestimmt. Im Filtrat wurde Molybdän als MoS_3 gefällt.

erhalten, schied an Stelle desselben ein mikrokristallinisches gelbes, basisches, ammoniakfreies Zinksalz aus:

$\text{ZnOH}[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_4]$.	Berechnet:	Gefunden:
Zn	11,50 %	11,51; 11,06 %
Mo	16,89	16,54
S	22,52	22,03; 22,29
N	14,78	14,11

Die hier beschriebenen Verbindungen zeigen bis auf die teilweise anormale Basizität eine weitgehende Analogie des Anions mit den vielfach untersuchten Diammin-tetrarhodanato-Chrom(III)-salzen und vor allem mit den entsprechenden, von SAND und BURGER¹⁾ und später von PFEIFFER und OSANN²⁾ dargestellten Pyridinverbindungen. Bei letzteren ist, wie hier, neben dem normalen Pyridiniumsalz auch das anormale



außerordentlich beständig und entsteht nach PFEIFFER auch durch Einwirkung von Pyridin in der Hitze auf die wasserfreien Alkalichromhexarhodanide.

Der Typus dieser Salze mit dreiwertigen Zentralatomen ist offenbar verbreiteter als bisher angenommen wurde und es ist gelungen, entsprechende Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums, Verbindungen einer Dipyridin-tetrarhodanato-Vanadium(III)-säure³⁾ sowie des dreiwertigen Eisens⁴⁾ in schön charakterisierter Form zu erhalten. Über diese Beobachtungen wird in anderem Zusammenhange später berichtet werden.

Es war zu erwarten, daß analog den beschriebenen Pyridinverbindungen bei Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf wasserfreie Alkalimolybdänhexarhodanide Salze einer Diammin-tetrarhodanato-Molybdän(III)-säure, die vollständig der Säure des REINECKE'schen Salzes entspräche, entstehen würde. Eine Reihe von Versuchen, die im Filterbombenrohr durch Verflüssigung von wasserfreiem Ammoniak über den Hexarhodaniden ausgeführt wurden, zeigten, daß nach längerem Stehen tatsächlich die Hauptmenge der Hexarhodanide mit gelber Farbe in Lösung gingen und daß nach dem Verdunsten

¹⁾ J. SAND u. O. BURGER, Ber. **39** (1906), 1776.

²⁾ P. PFEIFFER u. W. OSANN, Ber. **39** (1906), 2122.

³⁾ J. WOLFF, Diss. Berlin 1931, „Über komplexe Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums.“

⁴⁾ Unveröffentlichte Beobachtung, L. TREWENDT.

der von geringen Mengen $\text{Mo}(\text{OH})_3$ abfiltrierten Lösungen tiefgelbe kristallinische Rückstände zurückblieben, die beim Umsetzen mit Thalliumacetat und Cadmiumacetat ammoniakhaltige Kristallpulver lieferten, die aber, gegen Feuchtigkeit außerordentlich unbeständig, schnell Ammoniak abgaben, so daß bisher entscheidende Resultate noch nicht erhalten werden konnten. Es ist außerordentlich wahrscheinlich, daß hier die erwähnte Verbindungsreihe vorliegt, die offenbar wesentlich unbeständiger ist, als die entsprechenden Chromverbindungen. Weitere Untersuchungen sollen darüber noch Aufschluß geben.

II. Über Tripyridin-trichlor-Molybdän(III) und analoge Verbindungen

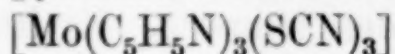
Bei der Einwirkung von Pyridin auf Alkalimolybdänhexarhodanide blieb nach Abscheidung der oben beschriebenen Verbindungen der Dipyridin-tetrarhodanato-Molybdän(III)-säure noch eine beträchtliche Menge von dreiwertigem Molybdän in dem Pyridin gelöst und es war deswegen wahrscheinlich, daß neben den isolierten Verbindungen hierbei noch andere pyridinreichere Komplexverbindungen des dreiwertigen Molybdäns entstehen könnten, ähnlich wie sie beim Chrom, etwa im Trirhodanato-triammin-Chrom $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{SCN}_3)_3]$ ¹⁾ bekannt sind.

In der Erwartung, daß derartige pyridinreichere Verbindungen sich bei längerer Einwirkung von Pyridin auf Molybdän(III)-hexarhodanide bilden würden, wurden zahlreiche Versuche ausgeführt, siedendes Pyridin längere Zeit, nämlich 2—8 Tage, auf Molybdänhexarhodanide einwirken zu lassen, oder durch Erhitzen im Schießrohr bei höherer Temperatur, bis 250° , die Reaktion zu verstärken. In letzterem Falle trat eine vollständige Zersetzung der Rhodanionen unter Bildung von Schwefelmolybdän ein. Im ersteren Falle verlief die Reaktion offenbar im angenommenen Sinne, da die Ausbeute an den Salzen der Dipyridin-tetrarhodanato-Molybdän(III)-säure sich auf Kosten des in Lösung gegangenen dreiwertigen Molybdäns sehr verschlechterte, jedoch gelang es nicht, reine Substanzen aus den Pyridinlösungen zu isolieren.

Dagegen enthielt der Rückstand, der bei der Extraktion des Einwirkungsproduktes von Pyridin auf die Molybdänhexarhodanide mit Äthylacetat erhalten wurde, wobei das anfangs beschriebene anormale Pyridiniumsalz isoliert wurde, ein Gemenge gelber, in Äthylacetat unlöslicher Kristalle, die in anderen organischen Lösungs-

¹⁾ A. WERNER u. J. V. HALBAN, Ber. 39 (1906), 2676.

mitteln, vor allem in Aceton, löslich waren und aus Pyridin nochmals umkristallisiert wurden. Mehrfache Analysen, die ausgeführt wurden, ergaben einen wesentlich höheren Pyridingehalt der Substanz als den der Dipyridin-tetrarhodanato-Molybdän(III)-salze, so daß das Vorhandensein eines Tripyridin-trirhodanato-Molybdän(III)



oder eines wasserhaltigen Komplexes nicht unwahrscheinlich ist. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen waren aber bisher nicht scharf reproduzierbar, so daß erst weitere Versuche hierüber endgültigen Aufschluß geben müssen.

Solche pyridinreichere Komplexe des dreiwertigen Molybdäns bildeten sich aber sehr leicht in theoretischer Ausbeute bei der Einwirkung von wasserfreiem Pyridin auf wasserfreies reines MoBr_3 und MoCl_3 . Zu diesen Versuchen wurde zunächst MoBr_3 nach den Angaben von ROSENHEIM und BRAUN¹⁾ durch Überleiten von mit Brom gesättigtem CO_2 über erhitztes metallisches Molybdän dargestellt. Es entsteht bei richtiger Leitung der Reaktion neben rotem MoBr_3 nur eine geringe Menge MoBr_5 und Molybdänoxybromid, von dem das in Wasser unlösliche MoBr_3 durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem, bromwasserstoffhaltigen Wasser getrennt werden kann. Es zeigte sich aber, daß die Ausbeute sehr wesentlich von der bei der Reaktion innegehaltenen Temperatur abhängig ist, da bei 600–700° im wesentlichen Molybdändibromid Mo_3Br_6 entsteht, während bei niedrigerer Temperatur, vor allem zwischen 200° und 300°, im wesentlichen Molybdänpentabromid MoBr_5 sich bildet. Als optimale Temperatur für die Bildung von MoBr_3 wurde der Intervall von 350–400° ermittelt, innerhalb dessen beim Überleiten des Gasstromes über das in einem Verbrennungsrohr befindliche metallische Molybdän eine Ausbeute von etwa 75% an MoBr_3 erzielt wurde. Das erhaltene MoBr_3 war sehr rein (Mo ber. 28,59%, gef. 28,63%; Br ber. 71,41%, gef. 71,51%).

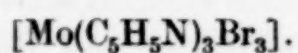
Etwas schwieriger ist die Darstellung von MoCl_3 , da bei der Einwirkung von Chlor auf metallisches Molybdän hauptsächlich MoCl_5 entsteht und eine scharfe Begrenzung der Bildungstemperaturen für die zahlreichen verschiedenen Chloride des Molybdäns noch nicht erreicht werden konnte. Man erhält aber relativ gute Ausbeuten, wenn man, wie ROSENHEIM und BRAUN und vor ihnen schon LIECHTI und KEMPE²⁾ gefunden haben, MoCl_5 bei niedrigerer Temperatur, am besten

¹⁾ A. ROSENHEIM u. H. J. BRAUN, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 311.

²⁾ P. LIECHTI u. B. KEMPE, Liebig's Ann. **169** (1873), 344.

bei 250°, im Wasserstoffstrom reduziert. Zu dieser Darstellung wurde ein weites Quarzrohr, das an der einen Seite zu zwei Kugeln aufgeblasen war, verwendet. In ihm wurde metallisches Molybdän erst unter stärkerem Erhitzen chloriert und das entstandene, schön kristallisierende grüne MoCl_5 in die letzte Kugel hineinsublimiert. Darauf wurde das Rohr beiderseits mit auswechselbarer Wasserstoff-Zu- und -Ableitung versehen und nach dem Vertreiben des Chlors durch einen CO_2 -Strom die zweite Kugel mit einem Asbestluftbad umgeben und unter Durchleiten von Wasserstoff auf 250° erwärmt. Nach mehrmaligem Hin- und Hersublimieren des noch vorhandenen MoCl_5 verwandelte sich bei dieser Temperatur dasselbe allmählich in nicht mehr sublimierendes rotes, metallglänzendes MoCl_3 , das herausgebracht, mit salzsäurehaltigem Wasser von etwa vorhandenen höherwertigen Molybdänchloriden und Molybdänoxychloriden befreit und an der Luft sorgfältig getrocknet wurde. Auch das Molybdäntrichlorid erwies sich analytisch als vollständig rein.

Das reine Molybdäntribromid ist in Wasser und in Säuren sowie in allen anderen üblichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber leicht in siedendem wasserfreiem Pyridin mit dunkelbrauner Farbe. Es wurden deswegen etwa 5 g MoBr_3 in ungefähr 20 g wasserfreiem Pyridin am Rückflußkühler in einem Glycerinbad auf etwa 120° erhitzt und dabei öfters umgeschüttelt, um das am Rande des Kolbens sich festsetzende Tribromid wieder in die Lösung zu bringen. Die heiße Pyridinlösung wird von einem etwa verbleibenden kleinen Rückstand an Tribromid schnell abgesaugt und dann mit konzentrierter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt; dabei setzt sich ein schwach bräunlichgelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag ab, der abgesaugt, mit etwas Alkohol und Äther nachgewaschen wird. Die erhaltene Substanz ist in Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich, ebenso in Wasser und Äthylacetat. Dagegen löst sie sich in Pyridin und, wenn auch nur schwierig, in Chloroform. Zur Umkristallisation wurde sie, im Soxhletapparat mit Chloroform behandelt, solange sich noch etwas löste, und die erhaltene Chloroformlösung langsam eingedunstet, wobei die Verbindung sich in Kristallgruppen, die aus kleinen Oktaedern bestanden, ausschied. Die Analyse der Substanz führte zu der Formel:



Berechnet:

Gefunden:

Mo	16,76 %	16,54;	16,41 %
Br	41,89	41,62;	42,11
N	7,33	7,54;	7,39

Es zeigt sich also, daß hier ein nichtdissoziierendes Molybdän(III)-ammin vorliegt, was mit der Unlöslichkeit der Substanz in Wasser und Alkoholen und mit seiner Löslichkeit in Chloroform und Aceton vollständig im Einklang steht.

Die Auflösung von Molybdäntrichlorid MoCl_3 in Pyridin verläuft schwieriger wie die des Tribromids. Es wurden deswegen etwa 4 g des Trichlorids mit ungefähr 12–15 g wasserfreiem Pyridin im Bombenrohr unter Schütteln im Schießofen etwa 5 Stunden auf 270° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Rohrinhalt aus einer gelben Kristallmasse mit überschüssiger Pyridinlösung. Die gelbe, aus Nadeln bestehende Kristallmasse wurde abgesaugt, mit Pyridin nachgewaschen, und aus der Lösung konnte durch Übersättigen mit konzentrierter Salzsäure eine neue Ausbeute dieser unlöslichen, sehr schön kristallisierten Substanz erhalten werden; sie ist in Wasser, Alkohol usw. unlöslich, löst sich dagegen in Aceton und Chloroform viel leichter als die oben beschriebene Bromverbindung. Aus Chloroform umkristallisiert, scheidet sie sich ebenfalls in Oktaedern aus. Die Analyse ergab, daß ein Tripyridin-trichlor-Molybdän vorlag:

$[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{Cl}_3]$.	Berechnet:	Gefunden:
Mo	21,85 %	21,69 %
Cl	24,91	24,10; 24,01
N	9,56	9,81

Diese Verbindungen zeigen, daß auch hier das dreiwertige Molybdän sich dem Chrom vollständig analog verhält, bei dem ebenfalls durch Einwirkung von Pyridin auf wasserfreies Chromchlorid CrCl_3 das Tripyridin-trichlor-Chrom $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{Cl}_3]$ entsteht¹⁾.

Noch eine dritte hierher gehörige Verbindung wurde bei den weiter unten zu beschreibenden Versuchen, Amine auf das Trichlor-tripyridin-Molybdän einwirken zu lassen, erhalten. Erhitzt man in einem Bombenrohr 4 g Tripyridin-trichlor-Molybdän mit 5 g wasserfreiem Äthylamin mehrere Stunden auf 100° , so bildet sich in einer im wesentlichen aus Pyridin bestehenden braunen Lösung eine aus feinen, asbestartig verfilzten Nadeln bestehende Substanz. Die Menge derselben vermehrt sich, wenn die alkalische Lauge mit konzentrierter Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion versetzt wird. Abgesaugt besteht die Verbindung aus hellgelben feinen Nadeln, die in Alkohol, Chloroform und in anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, in kaltem Wasser sich sehr wenig lösen und damit beim Kochen durch Hydrolyse $\text{Mo}(\text{OH})_3$ abscheiden. Infolgedessen

¹⁾ P. PFEIFFER, Z. anorg. Chem. 24 (1900), 282.

kann die Verbindung durch Umkristallisation nicht gereinigt werden. Die Analysenresultate sprechen aber unzweifelhaft dafür, daß ein den obigen Verbindungen analoges Tri-Äthylamin-trichlor-Molybdän vorliegt:

[Mo(C ₂ H ₅ NH ₂) ₃ Cl].		Berechnet:	Gefunden:
Mo	28,43 %		26,72 %
N	12,44		13,29; 13,18
Cl	31,54		30,07

Zur genauen Untersuchung der Verbindung müssen erst größere Mengen hergestellt werden.

III. Versuche zur Darstellung kationischer Molybdän(III)-amine

Die bei der Darstellung des Tripyridin-tribrom-Molybdäns und der entsprechenden Chlorverbindung entstehenden Pyridinlösungen enthielten nach Entfernung dieser beiden kristallisierten Verbindungen noch wesentliche Mengen Molybdän, und es war deswegen sehr wahrscheinlich, daß in ihnen noch pyridinreichere Komplexe enthalten sein könnten. Die Schwierigkeit, das Pyridin aus diesen Lösungen zu entfernen, verhinderte aber bisher ihre Isolierung. Bei der Behandlung der Lösungen mit Alkohol wurden geringfügige kristallinische Abscheidungen erhalten, deren Reaktionen dafür sprachen, daß die Salze basenreicherer Molybdänamine in ihnen vorlagen, die aber einerseits sehr zersetzlich waren, andererseits aber bisher nur in so geringen Mengen erhalten wurden, daß sie nicht scharf identifiziert werden konnten. Es wurde deswegen versucht, durch Einwirkung leichter flüchtiger Stickstoffbasen, wie des Methylamins, Äthylamins und des wasserfreien Ammoniaks selbst, einerseits auf Molybdäntrichlorid, andererseits auf Tripyridin-trichlor-Molybdän kationische Molybdän(III)-amine zu erhalten. Daß hierbei Reaktion eintreten würde, war schon deswegen wahrscheinlich, weil PFEIFFER¹⁾ durch Einwirkung von Äthylendiaminmonohydrat auf Tripyridin-trichlor-Chrom die Chromhexamine, nämlich das Tri-Äthylendiaminchrom-trichlorid, mit guter Ausbeute erhalten konnte.

Die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Molybdäntrichlorid haben schon ROSENHEIM und BRAUN²⁾ untersucht und dabei verschiedene Molybdänstickstoffverbindungen, die jedoch noch nicht endgültig charakterisiert sind, erhalten. Verflüssigtes Ammoniak wirkte auf wasserfreies Molybdäntrichlorid nach dem da-

¹⁾ P. PFEIFFER, Z. anorg. Chem. 24 (1900), 278.

²⁾ A. ROSENHEIM u. H. J. BRAUN, Z. anorg. Chem. 46 (1905), 311.

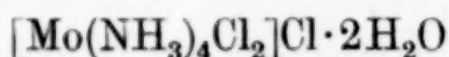
maligen Befunde nur langsam ein und ergab dann Produkte metallamminartiger Natur, deren Zusammensetzung ebenfalls noch nicht endgültig feststeht.

1. Einwirkung von Amminen auf MoCl_3

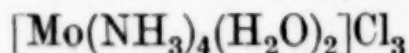
Wurde eine größere Menge wasserfreies Ammoniak im Bombenrohr über 3 g MoCl_3 kondensiert und ließ man das zugeschmolzene Rohr bei Zimmertemperatur unter wiederholtem Umschütteln stehen, so bemerkte man nach mehreren Tagen eine allmähliche Verfärbung des Molybdäntrichlorids, die bei etwa 14tägigem Stehen dauernd zunahm. Nach dem Öffnen des Rohres und Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks blieb eine hellgraubräunliche, stark nach Ammoniak riechende Substanz zurück, die offensichtlich nicht ganz homogen war, aber zur ersten Orientierung analysiert wurde. Es zeigte sich dabei, daß unzweifelhaft eine Einlagerung von NH_3 in MoCl_3 stattgefunden hatte, denn die Analyse ergab, daß die sofort analysierte Substanz annähernd der Formel eines Hexaminmolybdänchlorids entsprach:

$[\text{Mo}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{Cl}_3$	Berechnet:	Gefunden:
Mo	31,52 %	31,90; 32,59 %
NH_3	33,55	34,95; 32,11
Cl	34,92	35,39; 37,24

Eine später analysierte Probe, die solange an der Luft gestanden hatte, bis sie nicht mehr Ammoniak entwickelte, hatte annähernd die Zusammensetzung eines Tetramminmolybdänchlorids und konnte somit entweder der Formel



oder



entsprechen.

	Berechnet:	Gefunden:
Mo	31,31 %	31,39; 31,80 %
NH_3	22,22	20,09; 20,21
Cl	34,70	34,81; 35,27

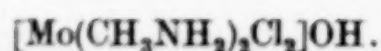
In der Voraussetzung, daß hier tatsächlich ein Ammin entstanden sei, wurde das gebildete Rohprodukt mit konzentrierter Salzsäure (1,12) ausgekocht, die heiße Lösung durch einen porösen Goochtiiegel abgesaugt und unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Hierbei schied sich zuerst eine kristallinische, gelbliche Fällung ab, die unter dem Mikroskop aus sechsseitigen weißen Tafeln und gelben, an den Kanten abgerundeten Kristallblättchen bestand. Daneben

schieden sich rote Kristallnadeln ab. Der Gesamtniederschlag wurde nach dem Absaugen und Trocknen mit absolutem Alkohol ausgekocht, der sich dabei gelblich färbte, während die roten Kristallnadeln zurückblieben. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung schieden sich die gelben Kristallblättchen aus, die, außerordentlich hygroskopisch, an der Luft zerflossen und in so geringer Menge vorhanden waren, daß sie nicht analysiert werden konnten. Die weiter unten beschriebenen Befunde zeigen jedoch, daß in ihnen, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, wahrscheinlich ein Molybdäntetrammin vorlag. Die roten Kristallnadeln erwiesen sich als das Ammoniumsalz des Molybdän(III)-hexachlorids:

$(\text{NH}_4)_3[\text{MoCl}_6]$.	Berechnet:	Gefunden:
Mo	26,44 %	26,40 %
NH_4	14,05	14,35
Cl	58,68	58,27

Der Versuch bewies also, daß bei der Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf MoCl_3 unzweifelhaft unter Einlagerung von NH_3 Metallammine entstanden neben dem Ammoniumsalz der Molybdän(III) - chlorwasserstoffsäure. Zur Gewinnung größerer Mengen des Ammins mußte eine bessere Darstellungsmethode gefunden werden.

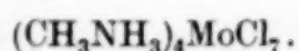
Wesentlich anders verlief die Einwirkung von wasserfreiem Methylamin auf MoCl_3 . 3 g MoCl_3 wurden mit 5 g wasserfreiem Methylamin im Bombenrohr erst bei Zimmertemperatur einen Tag lang stehen gelassen und dann noch einige Stunden im Wasserbad unter wiederholtem Umschütteln auf 50—60° erhitzt. Der Inhalt hatte sich in eine rotbraune Kristallmasse verwandelt und wurde nach dem Öffnen des Rohres und Verdampfen des überschüssigen Methylamins mit Salzsäure ausgekocht. Dabei blieb eine kristallisierte hellrote Substanz zurück, die in Wasser und Alkohol löslich war, sich in beiden Lösungsmitteln aber sehr schnell unter Abscheidung von Molybdän(III)-hydroxyd zersetzte. Sie konnte deswegen nicht umkristallisiert werden und wurde daher direkt analysiert. Die Analysen von vier verschiedenen Darstellungen gaben verständlicherweise teilweise voneinander abweichende Werte, die aber unbedingt zeigten, daß in der Verbindung auf 1 Atom Molybdän 2 Atome Chlor und 2 Mol Methylamin enthalten waren. Man kann demgemäß die Zusammensetzung dieser Verbindung am besten durch die vorläufig mit Vorbehalt angenommene Formel wiedergeben:



	Berechnet:	Gefunden:
Mo	39,03 %	39,43; 39,56; 39,69 %
N	11,39	11,71; 11,31; 11,03
Cl	28,87	27,35; 27,49; 28,76

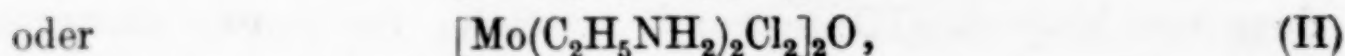
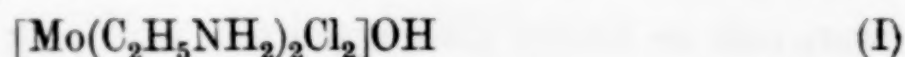
Diese Zahlen sind, wie gesagt, aus vier verschiedenen Präparaten erhalten worden. In dieser Verbindung würde das Molybdän vier Gruppen koordiniert enthalten; sie ist einige Tage beständig, zersetzt sich aber dann unter allmählicher Oxydation des Molybdäns.

Das salzsaure Filtrat, das beim Auslaugen der Verbindung erhalten wurde, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, dann mit absolutem Alkohol ausgelaugt, wobei eine große Ausbeute sehr schöner, ziegelroter Kristallnadeln zurückblieb. Dieselben erwiesen sich bei der Analyse als ein Methyllummoniumsalz der Molybdän(III)-chlorwasserstoffsäure von allerdings etwas anormaler Zusammensetzung, die aber bei mehrfachen Darstellungen reproduziert wurde:



	Berechnet:	Gefunden:
Mo	20,37 %	19,93; 20,24; 19,93 %
N	11,89	11,96; 11,98; 12,20
Cl	52,66	52,68; 52,22

Sehr ähnlich verläuft die Einwirkung von wasserfreiem Äthylamin auf Molybdäntrichlorid. Hier trat die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur langsamer als beim Methylamin ein; sie wurde durch Erhitzen des Bombenrohres auf 90—100° im Schüttelschießofen beschleunigt. Die beim Auskochen mit Salzsäure erhaltene Verbindung war noch zersetzlicher als die beim Methylamin erhaltene. Da auch hier die Substanz nicht unzersetzt umkristallisierbar war, wurde der Versuch 7—8mal wiederholt und ergab zwar voneinander abweichende Analysenwerte, die aber auch hier zeigten, daß auf 1 Atom Molybdän 2 Atome Äthylamin sowie 2 Atome Chlor im Molekül enthalten sind. Nimmt man für die Verbindung die entsprechende Formel an



so erhält man folgende Werte:

	Berechnet:		Gefunden:
	Formel I	Formel II	
Mo	35,03 %	36,23 %	32,96 bis 36,15 % (aus 7 Best.)
N	10,22	10,57	10,79 „ 11,64 („ 8 „)
Cl	25,91	26,80	23,02 „ 28,59 („ 10 „)

Auch hier wurde aus dem salzsauren Filtrat, allerdings in geringerer Ausbeute als beim Methyllummoniumsalz, durch Eindampfen und Extra-

hieren mit Alkohol in sehr schönen, ziegelroten Nadeln das hier normal zusammengesetzte Äthylammoniumsalz der Molybdän(III)-chlorwasserstoffsäure erhalten:

$(C_2H_5NH_3)_3[MoCl_6]$.	Berechnet:	Gefunden:
Mo	21,50 %	21,03 %
N	9,40	9,84
Cl	47,65	47,28

Da die bisherigen Versuche die Analogie der Bildung der Molybdän(III)-ammine mit den Chrom(III)-amminen bewiesen haben, wurde zum Vergleich ein Versuch ausgeführt, Äthylamin in ganz entsprechender Weise auf unlösliches violettes $CrCl_3$ einwirken zu lassen. Nach dem Erhitzen von 3 g $CrCl_3$ mit 5 g wasserfreiem Äthylamin im Bombenrohr auf 90–100° im Schüttelschießofen hatte sich auch hier ein violettroter Kristallbrei gebildet, der abfiltriert wurde und der zum Unterschied von der Molybdänverbindung leicht in Wasser löslich war. Die Analyse des Rohproduktes zeigte, daß hier das Penta-Äthylamin-monochlorchrom-chlorid vorlag, das MANDAL¹⁾ schon auf dieselbe Weise erhalten hatte:

$[Cr(C_2H_5NH_2)_5Cl]Cl_2$.	Berechnet:	Gefunden:
Cr	13,55 %	14,77 %
N	18,27	17,52
Cl	27,72	26,55

Die nicht gereinigte Substanz enthielt noch etwas unverändertes $CrCl_3$. Aus der wäßrigen Lösung dieses Salzes fiel durch doppelte Umsetzung mit Natriumdithionat das in sehr schönen, purpurroten Oktaedern kristallisierende Dithionat aus, das ebenfalls schon MANDAL beschrieben hat:

$[Cr(C_2H_5NH_2)_5Cl]S_2O_6$.	Berechnet:	Gefunden:
Cr	10,99 %	11,56 %
N	14,83	14,80
Cl	7,50	7,27
S	13,56	13,26

Bei dieser Reaktion verlief also die Einwirkung organischer Basen auf $MoCl_3$ anders als auf $CrCl_3$.

2. Einwirkung von Aminen auf $[Mo(C_5H_5N)_3Cl_3]$

6 g Tripyridin-trichlor-Molybdän wurden mit 5 g wasserfreiem Methylamin in einem Bombenrohr 6 Stunden lang im siedenden Wasserbad unter wiederholtem Umschütteln erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres und Verdunsten des überschüssigen Methylamins

¹⁾ HJ. MANDAL, Ber. 48 (1915), 2055; 49 (1916), 1307.

verblieb unter einer braunen Flüssigkeit eine graugelbe feste Substanz. Dieselbe wurde mit konzentrierter Salzsäure herausgespült, von der Lauge abfiltriert, die im wesentlichen nur Pyridiniumchlorid enthielt, und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Sie kristallisierte in mikroskopischen, schön ausgebildeten, in der Durchsicht farblosen Prismen, die in der Aufsicht eine schwachgelbliche Farbe zeigten. Sie ist in kaltem Wasser unzersetzt löslich, zersetzt sich aber beim Erhitzen der Lösung schnell unter Abscheidung von Molybdän(III)-hydroxyd und ist unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform usw. Aus der unzersetzten wäßrigen Lösung läßt sie sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in der Kälte wieder ausfällen. Die wäßrige Lösung gibt mit Kaliumbichromat, Ammoniumrhodanid und mit Platinchlorwasserstoffsäure kristallinische Niederschläge und scheint auch mit Kaliumdithionat ein leichter lösliches Salz zu bilden. Alle diese Reaktionen sprechen dafür, daß ein Tetrammin vorliegt, eine Vermutung, die durch die Analyse bestätigt wurde, die zu der Formel führte:

$[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.	Berechnet:	Gefunden:
Mo	28,54 %	28,42 %
N	16,64	17,12; 17,08
Cl	31,64	31,95; 31,82

Beim Verreiben der Substanz mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bildet sich unter Entwicklung von HCl eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung, die wahrscheinlich ein saures Sulfat ist, eine Reaktion, die, nach dem Verhalten der Tetrammin-kobalt(III)-salze zu schließen, für die Tetrammine allgemein charakteristisch ist. Spätere Versuche mit größeren Mengen Substanz müssen erst diese Annahme noch bestätigen.

Auch hier wurde die analoge Reaktion mit dreiwertigem Chrom durchgeführt, und zu diesem Zwecke wurde das schon bekannte Tripyridin-trichlor-Chrom durch mehrstündiges Erhitzen von wasserfreiem CrCl_3 mit überschüssigem Pyridin im Bombenrohr im Schüttelschießofen auf 170° dargestellt. Die Verbindung kristallisierte in hellgrünen Kristallblättchen und wurde durch Umkristallisation aus Chloroform gereinigt, wobei sie sich in schönen grünen Tafeln ausschied.

Wurden 5 g des Tripyridin-trichlor-Chroms mit 5 g wasserfreiem Methylamin im Bombenrohr mehrere Stunden lang auf etwa 100° erhitzt und wurde das Reaktionsprodukt, wie bei der Molybdänverbindung angegeben, weiter verarbeitet, so wurde in blaßvioletten,

unter dem Mikroskop fast farblos durchsichtigen Kristalltafeln eine Verbindung erhalten, die der obigen Molybdänverbindung bis auf die abweichende Farbe sehr ähnlich sah. Sie ist in kaltem Wasser unzersetzbar löslich, hydrolysiert aber beim Erwärmen der Lösung sehr schnell unter Abscheidung von $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Die Analyse dieser bisher noch nicht bekannten Substanz führte zu der der Molybdänverbindung ganz analogen Formel:

$[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Berechnet:	Gefunden:
Cr	17,84 %	17,25; 17,59 %
N	19,22	19,85; 19,45
Cl	36,52	35,96; 36,12

Um zu ermitteln, ob tatsächlich ein Teil des Chlors hier komplex gebunden sei, wurden gewogene Mengen der Substanz unter Eiskühlung in schwachsalpetersaurem Wasser gelöst, mit Silbernitrat Chlor ausgefällt, die Fällung sofort auf einem Goochtiiegel abfiltriert und im Filtrat durch Erhitzen dann der Rest des Chlors abgeschieden. Es zeigte sich, daß durch die erste Fällung in der Kälte 16,42% Chlor, durch die zweite 19,53% Chlor gefällt wurden, Werte, die mit den theoretischen, nämlich für die Fällung von einem ionisierten Chloratom = 12,17%, von zwei nicht ionisierten Chloratomen = 24,34% nur annähernd aber nicht ganz befriedigend übereinstimmen. Bedenkt man jedoch, daß diese Verbindung außerordentlich leicht und schnell hydrolysiert, so ist die Bestätigung der oben angenommenen Konstitutionsformel durch diesen Befund als erbracht zu bezeichnen. Mit der entsprechenden Molybdänverbindung die weit schneller hydrolysiert, läßt sich diese Bestimmung nicht ausführen.

Die vollständige Analogie dieser Chromverbindung mit der Molybdänverbindung zeigt, daß auch in ihr ein Tetrammin, das erste ganz rein dargestellte kationische Tetrammin des dreiwertigen Molybdäns, vorliegt. Ein solches Tetrammin müßte in zwei isomeren Formen, in der Cis- und Transform, vorkommen, und tatsächlich kann man vermuten, daß derartige Isomere bei den oben beschriebenen Ammoniakeinlagerungsprodukten in das MoCl_3 vorliegen, bei denen neben den farblosen sechseckigen mikroskopischen Täfelchen gelbe, an den Ecken abgerundete Kristalltafeln beobachtet wurden.

Die analoge Reaktion zwischen Äthylamin mit Tripyridin-trichlor-Molybdän verlief, wie schon oben ausgeführt, anders und führte zu dem Tri-Äthylamin-trichlor-Molybdän, das dort beschrieben ist. Es ist aber anzunehmen, daß bei weiterer Einwirkung von Äthyl-

amin auch hier ein Molybdäntetrammin sich bildet, und deswegen muß diese Reaktion noch weiter verfolgt werden.

Die Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf Tripyridin-trichlor-Molybdän im Bombenrohr verlief bei Zimmertemperatur außerordentlich langsam und wurde deswegen durch mehrtägiges Erhitzen des Rohres im Wasserbad auf 45—50° ausgeführt. Nach dieser Zeit hatte der Rohrinhalt seine Farbe gewechselt und es hinterblieb nach Öffnen des Rohres und Verdunsten des überschüssigen kondensierten Ammoniaks ein braunvioletter Rückstand, der beim Auskochen mit konzentrierter Salsäure einen weißen kristallinen Niederschlag lieferte, sowie eine braune Lösung, aus der sich beim Erkalten ebenfalls ein gelblichweißes Salz abschied. Das Filtrat dieses letzteren Salzes gab beim Eindampfen geringe Mengen des sehr schönen grünen Pyridiniumsalzes $C_5H_5NH[MoOCl_4]$ eines Ammoniumsalzes des $MoOCl_3$, also des fünfwertigen Molybdäns. Der zuerst zurückgebliebene weiße kristallinische Niederschlag bestand aus weißen sechseckigen, mikroskopischen Tafeln mit runden gelblichen Kristallblättchen durchsetzt, während die zweite gelbliche Kristallisation nur aus letzterem bestand. Es waren dies offenbar dieselben Verbindungen, die oben bei der Einwirkung von Ammoniak auf $MoCl_3$ beobachtet wurden. Beide Kristallisationen geben beim Trocknen an der Luft sehr schnell Ammoniak ab. Mit verdünnter Salpetersäure geben sie einen weißen kristallinen, offenbar schwerlöslichen Niederschlag, wahrscheinlich ein Nitrat. Die Analyse der beiden Anschüsse zeigte, daß unzweifelhaft in beiden Fällen Tetrammine vorlagen. Die Analyse des ersten Produkts führte zu der Formel:

$[Mo(NH_3)_4Cl_2]Cl$.	Berechnet:	Gefunden:
Mo	35,49 %	35,39 %
NH ₃	25,14	25,00
Cl	39,38	40,19

Das zweite Präparat stimmte auf die Formel:

$[Mo(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$.	Berechnet:	Gefunden:
Mo	31,32 %	31,08; 30,95 %
NH ₃	22,19	24,02; 23,88
Cl	34,75	35,07; 34,57

Statt der obigen Formel könnte man auch die eines Diaquotetrammins $[Mo(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_3$ diskutieren.

IV. Zusammenfassung

Die vorstehenden Versuche zeigen, daß das dreiwertige Molybdän befähigt ist, komplexe Ammine zu bilden, die in vielen Fällen den Amminen des dreiwertigen Chroms entsprechen.

Durch Einwirkung von Pyridin auf die wasserfreien Alkalisalze der Molybdän(III)-hexarhodanwasserstoffsäure wurde die Dipyridin-tetrarhodanato-Molybdän(III)-säure erhalten, von der zahlreiche Salze dargestellt wurden, die zum Teil eine anormale, bisher noch nicht aufgeklärte Dibasizität besitzen. Im übrigen entsprechen diese Verbindungen den bekannten Salzen der Diammin-tetrarhodanat-Chrom(III)-säure.

Durch Einwirkung von Pyridin auf MoCl_3 und MoBr_3 wurden die nicht elektrolytisch dissoziierenden Ammine $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{Cl}_3]$ und $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{Br}_3]$ erhalten.

Durch Einwirkung von Äthylamin auf das erstere wurde die analoge Äthylaminverbindung $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_3\text{Cl}_3]$ dargestellt.

Neben diesen Verbindungen bilden sich bei intensiverer Einwirkung von Pyridin in der Lösung mit großer Wahrscheinlichkeit pyridinreichere kationische Molybdän(III)-ammine, die jedoch bisher in reinem Zustande nicht isoliert werden konnten. Dagegen ließ sich nachweisen, daß bei der Einwirkung von wasserfreiem verflüssigtem Ammoniak, Methylamin und Äthylamin auf MoCl_3 Einlagerungsverbindungen entstehen, die zu den Molybdän(III)-amminen gehören. Die Bildung von Molybdän(III)-hexamminen ist wahrscheinlich, die von Molybdän(III)-tetramminen sicher.

Durch Einwirkung von Methylamin und Äthylamin wurden eigenartige Einlagerungsverbindungen erhalten, in denen dem dreiwertigen Molybdän vier Gruppen koordiniert sind und die vorläufig mit den Formeln $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{OH}$ und $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{OH}$ belegt wurden.

Mit besseren Ausbeuten verlief die Einwirkung der Aminbasen auf $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3\text{Cl}_3]$. Es wurden hier in reinem Zustande die Tetrammine $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ sowie $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ isoliert. Die Bildung der Tetramethylaminverbindung verläuft ganz analog beim dreiwertigen Chrom und führte zur Auffindung einer noch bisher unbekannten Reihe von Tetramminchromverbindungen, nämlich $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Bei diesen Einwirkungen der Aminbasen auf MoCl_3 bilden sich als Nebenprodukte die Salze der Molybdän(III)-chlorwasserstoffsäure, von denen einige erstmalig dargestellt wurden.

Es wurden Beobachtungen gemacht, die zu der Annahme berechtigen, daß bei weiterer Einwirkung von Aminbasen auf diese Ammine wie bei dem Chrom noch eine größere Anzahl anderer Verbindungsreihen aus den Lösungen zu erhalten ist.

Berlin N, *Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium*, 2. März 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1931.

Über die Strukturen der Strontiumjodid-, Calciumchlorid- und Calciumbromid-Hexahydrate

VON Z. HERRMANN

In weiterer Folge der Arbeiten über die Gitterstrukturen der Hexahydrate der Erdalkalihalogenide¹⁾ soll in dieser Abhandlung das Zahlenmaterial der Strukturen von Strontiumjodid-, Calciumchlorid- und Calciumbromid-Hexahydrate angegeben werden.

Das Strontiumjodid-Hexahydrat kristallisiert aus einer Lösung von Strontiumjodid über konzentrierte Schwefelsäure. Das Hexahydrat ist an der Luft äußerst zerfließlich, eine Drehkristallaufnahme war daher unmöglich. Auch die Debyeaufnahme bereitete große Schwierigkeiten. Gelingt es auch, das pulverisierte Präparat in ein Röhrchen aus Lithiumglas einzufüllen und zuzuschmelzen, so ist es während der Aufnahmezeit stets in dem während des Füllens aufgenommenen Wassers in Lösung gegangen. Nach zahlreichen Versuchen ist auf diese Weise keine deutbare Aufnahme gelungen. Es wurde versucht, dem Strontiumjodid-Hydrat während des Pulverisierens ein neutrales Mittel, z. B. Benzin u. a., zuzugeben und so den Zutritt des Wassers zu verhindern. Die Versuche gelangen erst bei Verwendung von Petroleum. Das auf diese Weise präparierte Strontiumjodid-Hexahydrat bleibt auch im offenen Röhrchen, falls die Substanz einige Millimeter hoch mit Petroleum noch überschichtet wurde, sehr lange beständig.

Um die Ähnlichkeit des Gitterbaues des Strontiumjodidhexahydrats mit den schon publizierten Strukturen von Strontiumchlorid und Strontiumbromid-Hexahydrat festzustellen, wurden Debyeaufnahmen von diesen beiden angefertigt und durchgerechnet. Wie aus den Aufnahmen und den später angeführten Indizestabellen von Strontiumbromid- und Strontiumjodid-Hexahydrat ersichtlich, ist die Bauähnlichkeit vollkommen.

Aus den Debyeaufnahmen berechnen sich die Identitätsperioden der hexagonalen Zelle des Strontiumjodid-Hexahydrats

$$J_a = 8,51, \quad J_c = 4,29 \text{ \AA}.$$

¹⁾ Z. HERRMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 1930; 196 (1931), 79.

Aus den gefundenen Identitätsabständen, dem Molekulargewicht des Strontiumjodid-Hexahydrats und seinem spezifischen Gewicht berechnet sich als Volumen der hexagonalen Zelle $v = 268 \text{ \AA}^3$ und Zahl der Moleküle im Elementarkörper

$$z = 1.$$

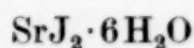
Hieraus berechnet sich eine Dichte des Strontiumjodid-Hexahydrats $d = 2,76$.

Die Debyeaufnahmen wurden mit Hilfe der hexagonalen Formel

$$\sin^2 \varphi = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right]$$

durchindiziert. Die Indizes wurden sämtlich in orthohexagonaler Form angegeben. Alle Reflexionen ließen sich durch ganzzahlige Indizes wiedergeben. Verwendet wurde Kupferstrahlung. Die Reflexionen, die von der K_β -Strahlung herrühren, wurden eliminiert. Röhrchendicke ungefähr 1 mm. Kameradurchmesser = 68 mm. Die Ringdurchmesser wurden mit Hilfe der üblichen Absorptionskorrektionsformel umgerechnet und angegeben.

Tabelle 1



$2e$	$\sin^2 \varphi$ (gef.)	$\sin^2 \varphi$ (ber.)	Indizes	Intensität
25	0,0334	0,0328	310	stark
28,4	0,0430	0,0436	400	stark
35	0,0646	0,0649	311	mittel
38	0,0761	0,0764	510	stark
43,7	0,0996	0,0993	600	mittel
45,8	0,109	0,109	511	stark
50,3	0,130	0,130	620	mittel
52,3	0,141	0,142	710	schwach
56	0,160	0,161	312	stark
59	0,177	0,174	711	mittel
64	0,205	0,205	512	mittel
67,8	0,229	0,229	910	stark
69,4	0,239	0,239	821	mittel
72,9	0,261	0,261	911	schwach
74,6	0,272	0,273	10,80	schwach
79	0,301	0,299	802	mittel
84,1	0,336	0,338	11,10	mittel
87,1	0,357	0,358	912	mittel
89	0,370	0,371	11,11	mittel
93,8	0,405	0,404	11,30	schwach
96,5	0,425	0,425	12,01	schwach
98,1	0,436	0,436	11,31	stark
102,8	0,476	0,470	13,10	schwach
107,1	0,501	0,501	13,11	mittel

Tabelle 2
 $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$2e$	$\sin^2 \varphi$ (gef.)	$\sin^2 \varphi$ (ber.)	Indizes	Intensität
26,3	0,0369	0,0351	310	stark
30	0,0475	0,0468	400	stark
37	0,0723	0,0696	311	mittel
40	0,0840	0,0820	510	stark
45,8	0,109	0,105	600	mittel
47,8	0,118	0,116	511	stark
52,5	0,141	0,140	620	mittel
54,8	0,153	0,152	710	mittel
59	0,176	0,175	312	stark
61,5	0,190	0,187	711	mittel
66,8	0,222	0,220	512	mittel
71	0,248	0,246	910	stark
72,8	0,260	0,257	821	mittel
76,2	0,282	0,281	911	schwach
77,9	0,294	0,293	10,00	schwach
82,5	0,325	0,325	802	mittel
88,2	0,365	0,363	11,10	mittel
91,4	0,387	0,384	912	mittel
92,6	0,396	0,397	11,11	mittel
98,2	0,436	0,433	11,30	schwach
101,4	0,460	0,457	12,01	schwach
102,5	0,468	0,468	11,31	stark
107,3	0,503	0,503	13,10	schwach
112,2	0,539	0,538	13,11	mittel

Der Vergleich der Tabellen von Strontiumbromid- und Strontiumjodid-Hexahydrat zeigt bis auf die geringe Verschiebung der Linien, die in den geänderten Volumenverhältnissen der Gitter ihren Grund hat, vollkommene Identität. Die Annahme scheint also berechtigt, daß für das Strontiumjodid-Hexahydrat dieselbe Raumgruppe in Betracht kommt und zwar C_{3i}^1 .

Das Calciumchlorid-Hexahydrat kristallisiert nach EPPLER trigonal. Das Salz kristallisiert über konzentrierter Schwefelsäure in langen Nadeln vom Habitus des Strontiumchlorid-Hexahydrats, nur etwas dicker. An der Luft ist es äußerst hygroskopisch. Das Achsenverhältnis wurde von EPPLER $a:c = 1:0,50$ bestimmt. Die Dichte nach FAVRE und VALSON 1,654, nach FIEHOL 1,701. Drehaufnahmen infolge der Hygroskopizität des Salzes unmöglich. Nach zahlreichen Versuchen ist es gelungen, einen Kristall derart in ein Röhrchen einzuschmelzen, daß von diesem ein Drehphotogramm in der Richtung der c -Achse aufgenommen werden konnte. Die aus dieser Aufnahme berechnete Identitätsperiode in dieser Richtung stimmt mit der weiter angegebenen, aus den Debyeaufnahmen berechneten überein.

Aus den Aufnahmen berechnen sich die Identitätsperioden der hexagonalen Elementarzelle

$$J_a = 7,86 \text{ \AA}, \quad J_c = 3,905 \text{ \AA}.$$

Aus den Identitätsperioden berechnet sich ein Achsenverhältnis zu 4,98.

Aus den gefundenen Identitätsperioden, dem Molekulargewichte des Calciumchlorid-Hexahydrats und seinem spezifischen Gewicht berechnet sich als Volumen der hexagonalen Zelle

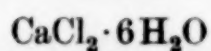
$$v = 208,4 \text{ \AA}^3$$

und Zahl der Moleküle in der Urzelle

$$z = 1.$$

Hieraus berechnet sich eine Dichte zu 1,711, die mit der angegebenen von FIEHOL übereinstimmt. Die Indizes wurden wieder mit der angegebenen hexagonalen Form durchindiziert. Aufnahmebedingungen dieselben wie oben angegeben.

Tabelle 3



$2e$	$\sin^2 \varphi$ (gef.)	$\sin^2 \varphi$ (ber.)	Indizes	Intensität
27	0,0388	0,0384	310	stark
31	0,0511	0,0512	400	stark
38	0,0766	0,0272	311	mittel
41,3	0,0894	0,0896	510	stark
47	0,114	0,115	600	mittel
49,2	0,125	0,128	511	stark
54,5	0,152	0,153	620	mittel
56,6	0,163	0,166	710	mittel
61,3	0,190	0,193	312	mittel
63,7	0,204	0,205	711	mittel
69,9	0,242	0,245	512	mittel
73,9	0,267	0,268	910	stark
75,9	0,280	0,282	821	mittel
79,7	0,306	0,307	911	schwach
81,9	0,320	0,320	10,00	schwach
87	0,356	0,360	802	mittel
92,3	0,394	0,396	11,10	mittel
96,2	0,422	0,424	912	mittel
98	0,435	0,435	11,11	mittel
103,9	0,476	0,479	11,30	schwach
107	0,501	0,500	12,01	schwach
108,5	0,512	0,512	11,31	stark
113,6	0,550	0,550	13,10	schwach
118,7	0,587	0,589	13,11	mittel

Das Calciumbromid-Hexahydrat kristallisiert aus einer Calciumchloridlösung über konzentrierter Schwefelsäure. An der Luft noch hygroskopischer als das Calciumchlorid-Hexahydrat. Da seine Dichte in der Literatur nicht angegeben ist, mußte sie bestimmt werden. Die

Bestimmung geschah nach der Pyknometermethode mit Petroleumfüllung. Der aus den Versuchen gefundene Wert beträgt im Mittel $d = 2,295$.

Infolge des hygroskopischen Charakters des Salzes konnten auch beim Calciumbromid-Hexahydrat zur Größenbestimmung der Elementarzelle nur Debyeaufnahmen verwendet werden.

Aus den Röntgenogrammen errechneten sich die Identitätsperioden der hexagonalen Elementarzelle

$$J_c = 3,97 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad J_a = 7,97 \text{ \AA}.$$

Aus dem Molekulargewicht des Calciumbromid-Hexahydrats, den Identitätsperioden und seiner Dichte berechnete sich als Volumen der hexagonalen Urzelle

$$V = 218,4 \text{ \AA}^3$$

und in der Zelle demnach Moleküle

$$z = 1.$$

Die aus diesen Daten berechnete Dichte $d = 2,313$ stimmt mit der oben angeführten experimentell bestimmten Dichte gut überein. Die Aufnahmen von Calciumchlorid und Calciumbromid-Hexahydrat wurden ebenfalls mit CuK_α -Strahlung ausgeführt. Kameradurchmesser 68 mm.

Tabelle 4
 $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

2θ	$\sin^2 \varphi$ (gef.)	$\sin^2 \varphi$ (ber.)	Indizes	Intensität
26,6	0,0378	0,0374	310	stark
30,8	0,0504	0,0500	400	stark
37,9	0,0756	0,0749	311	mittel
40,6	0,0866	0,0873	510	stark
46,3	0,111	0,112	600	mittel
48,9	0,123	0,124	511	stark
54,2	0,150	0,150	620	mittel
56,3	0,162	0,162	710	mittel
60,8	0,186	0,187	312	stark
62,5	0,197	0,199	711	mittel
69,3	0,238	0,238	512	mittel
72,8	0,260	0,261	910	stark
75	0,274	0,273	821	mittel
79	0,301	0,299	911	schwach
81	0,314	0,311	10,00	schwach
86,3	0,351	0,350	802	mittel
91,5	0,388	0,287	11,10	mittel
94,5	0,410	0,411	912	mittel
96,6	0,425	0,424	11,11	mittel
101,8	0,463	0,462	11,30	schwach
105,6	0,491	0,491	12,01	schwach
106,5	0,497	0,497	11,31	stark
112,7	0,543	0,544	13,10	schwach
118,2	0,583	0,582	13,11	mittel

Das Calciumchlorid- und das Calciumbromidhexahydrat geben beim Vergleich mit der analogen Strontiumreihe bezüglich der Intensität, Zahl und Indizes der reflektierenden Ebenen wieder dieselbe Art von Debyeogrammen, die sich nur durch geringe Verschiebung der Linien, also geänderten Gitterabständen, unterscheiden. Es scheint also auch bei dem Calciumchlorid- und Calciumbromid-Hexahydrat dieselbe Raumgruppe wie bei der beschriebenen Strontiumreihe vorzuliegen und zwar C_{3i}^1 .

Die allgemeinen Atomlagen, die dieser Raumgruppe entsprechen, sind folgende:

Das Calcium- oder Strontiumion befindet sich als Konstitutionspunkt in einer zweizähligen Lage ohne Freiheitsgrad, der Eigensymmetrie C_{3i} und den Koordinaten

$$0\ 0\ 0 \quad \text{oder} \quad 0\ 0\ \frac{1}{2}.$$

Die Cl-, Br- und J-Ionen befinden sich in einer vierzähligen Lage mit einem Freiheitsgrad, der Eigensymmetrie C_3 und den Koordinaten

$$\begin{array}{l} 0\ 0\ u \quad \text{oder} \quad \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ u \\ 0\ 0\ \bar{u} \quad \text{,,} \quad \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{u}. \end{array}$$

Die Koordinatenlage $0\ 0\ u$ und $0\ 0\ \bar{u}$ ist aus Gründen der Größenordnung der Radien des Calcium-, Strontium-, Chlor-, Brom- und Jodions unzulässig. Nach GOLDSCHMIDT betragen die Ionenradien

$$\begin{array}{ll} \text{Cl} = 1,81\ \text{\AA} & \text{Sr} = 1,27\ \text{\AA} \\ \text{Br} = 1,96\ \text{\AA} & \text{Ca} = 1,06\ \text{\AA} \\ \text{J} = 2,20\ \text{\AA} & \end{array}$$

Der minimalste Identitätsabstand auf der c -Achse müßte im Falle des Strontiumjodid-Hexahydrats¹⁾ 11,34 Å, beim Calciumchlorid-Hexahydrat 9,36 Å und beim Calciumbromid-Hexahydrat 9,96 Å. Die Kantenlänge der hexagonalen Elementarzelle in der c -Achse betragen nach der Messung bei $\text{SrJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4,29\ \text{\AA}$, beim $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 3,95\ \text{\AA}$, bei $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 3,97\ \text{\AA}$, daher ist nur die Punktlage

$$\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ u \quad \text{und} \quad \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{u}$$

anzunehmen.

Für die Sauerstoffatome gibt es drei Lagemöglichkeiten: Entweder zwei sechszählige mit der Eigensymmetrie C_6 , ohne Freiheitsgrad und den Koordinaten

¹⁾ In den schon veröffentlichten Arbeiten, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 231 und 196 (1930), 79, ist an dieser Stelle irrtümlicherweise ein kleinerer Abstand eingesetzt worden.

$$\begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & ,, & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 & ,, & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2}, \end{array}$$

zweitens eine sechszählige Lage ohne Freiheitsgrad mit der Eigensymmetrie C_4 und einer Reihe eben genannter Koordinaten, eine vierzählige mit einem Freiheitsgrad und der Eigensymmetrie C_3 und den Koordinaten

$$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & u \quad \text{oder} \quad \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & u \\ 0 & 0 & \bar{u} & ,, & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \bar{u} \end{array}$$

und schließlich eine zweizählige Lage ohne Freiheitsgrad, der Eigensymmetrie C_{3i} und den Koordinaten $0 \ 0$ oder $0 \ 0 \ \frac{1}{2}$.

Eine dritte Möglichkeit der Sauerstoffatomlagen wäre eine zwölfzählige Lage mit drei Freiheitsgraden, der Eigensymmetrie C_1 und den Koordinaten

$$\begin{array}{ccc} x, y, z & y-x, \bar{x}, z & \bar{y}, x-y, z \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} & x-y, x, \bar{z} & y, y-x, \bar{z}. \end{array}$$

Die Wasserstoffatome nehmen eine zweimal zwölfzählige Lage mit drei Freiheitsgraden, der Eigensymmetrie C_1 und die erwähnten Koordinaten, wie sie bei Sauerstoff eben angeführt sind, an.

Zusammenfassung

Mit Hilfe von Debyeaufnahmen wurden die Identitätsperioden des Strontiumjodid-, Calciumchlorid- und Calciumbromid-Hexahydrats bestimmt. Als Kantenlängen der einfachen hexagonalen Elementarzelle wurden

beim	$\text{SrJ}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	$J_a = 8,51$	$J_a = 7,86$	$J_a = 7,97$
	$J_c = 4,29$	$J_c = 3,905$	$J_c = 3,97$

gefunden. Die Raumgruppe der untersuchten Strontium-Calcium-halogenid-Hexahydrate ist C_{3i}^1 . In der orthohexagonalen Grundzelle sind 2 Moleküle enthalten.

Prag, Röntgenabteilung des Instituts für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1931.

Präzisionsmessung der Gitterkonstante von Niob

Von M. C. NEUBURGER

Röntgenographische Untersuchungen von Niob sind von S. v. OLSHAUSEN¹⁾ und von K. MEISEL²⁾ veröffentlicht worden.

OLSHAUSEN verwendete für seine Aufnahme aluminothermisch gewonnenes Niob, welches im Stahl- und Achatmörser gepulvert wurde. Er erhielt mit Kupfer-K-Strahlung ein Pulverphotogramm mit 37 Interferenzlinien, von denen 31 auf ein kubisches Raumgitter mit der Kantenlänge $a = 4,19 \text{ \AA}$ schließen ließen. Daneben waren auch sieben Linien von Aluminium vorhanden und zwei Interferenzlinien mußten unerklärt bleiben. OLSHAUSEN schloß aus seinem Röntgenogramm, daß neben Niob noch Aluminium vorhanden sei. Die Dichte des Präparates wurde zu 7,69 bestimmt. W. v. BOLTON³⁾ hatte für „reines“ Niob eine Dichte von 12,7 festgestellt und mit diesen um 50% **fehlerhaften** Wert berechnete OLSHAUSEN, daß der Elementarwürfel des Niobs sechs Atome enthalten müsse. Er sprach die Ansicht aus, daß aus dem sechs Atome enthaltenden Elementarkubus des Niobs bei der Legierung mit wenig Aluminium zwei Atome ausgeschieden wären, ohne daß sich das Volumen wesentlich geändert hätte. Aus dem Auftreten vieler gemischter Indizes wurde geschlossen, daß vier einfache kubische Gitter ineinandergestellt wären. Die Art des inneren Aufbaus konnte nicht ermittelt werden.

Dieser Gitteraufbau erschien mit Rücksicht auf die Kristallstruktur von Vanadin und Tantal — die ein kubisch raumzentriertes Gitter vom Wolframtypus besitzen — sehr unwahrscheinlich und erforderte dringend eine Nachprüfung.

K. MEISEL untersuchte drei Proben von ziemlich reinem Niob. Das reinste Präparat (Probe 3) enthielt maximal 0,2% Tantal und eine direkte Bestimmung seiner Dichte ergab den Wert von $\rho = 8,55$. Die Pulverphotogramme wurden in einer gewöhnlichen Debyekamera

¹⁾ S. v. OLSHAUSEN, Z. Kristallogr. **61** (1925), 475—478.

²⁾ K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 237—240.

³⁾ W. v. BOLTON, Z. Elektrochem. **13** (1907), 145. (Der falsche Dichtewert ist leider in sämtliche Tabellen und Nachschlagewerke aufgenommen worden!)

mit Kupfer-K-Strahlung hergestellt. MEISEL fand ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter vom Wolframtypus mit der Würfelkantenlänge $a = 3,32 \text{ \AA}$. Aus dieser Kantenlänge¹⁾ berechnet sich die Dichte zu 8,43.

Da sowohl OLSHAUSEN als auch MEISEL mit Kupfer-K-Strahlung gearbeitet haben, so ist ein direkter Vergleich ihrer röntgenographischen Daten möglich. Es zeigt sich — wie in Tabelle 1 angeführt ist — daß in dem Röntgenogramm von OLSHAUSEN vier Interferenzlinien von Niob enthalten sind, wovon die eine als unerklärbar bezeichnet wurde. Die Auswertung dieser vier Nioblinien ergibt die Kantenlänge $a = 3,32 \text{ \AA}$, so daß also OLSHAUSEN bereits in der Lage gewesen wäre, die nahezu richtige Kantenlänge zu bestimmen, wenn er durch den falschen Dichtewert von BOLTON nicht irregeführt worden wäre.

Tabelle 1

ϑ in Grad		$\sin^2 \vartheta$		$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin^2 \vartheta}{\Sigma h^2}$	
MEISEL	OLSHAUSEN	MEISEL	OLSHAUSEN		MEISEL	OLSHAUSEN
41,4	41,35	0,437	0,436	$\beta 310$	0,0437	0,0436
47,3	47,53	0,540	0,544	$\alpha 310$	0,0540	0,0544
60,4	60,26	0,756	0,754	$\alpha 321$	0,0540	0,0539
68,2	68,31	0,862	0,863	$\alpha 400$	0,0539	0,0539

$$\text{Cu-K-Strahlung } \begin{cases} \alpha & . & . & . & \lambda = 1,539 \text{ \AA} \\ \beta & . & . & . & \lambda = 1,389 \text{ \AA} \end{cases}$$

Kantenlänge:

$$\begin{matrix} \text{MEISEL} \\ \text{OLSHAUSEN} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{MEISEL} \\ \text{OLSHAUSEN} \end{matrix}} \right\} a = 3,32 \text{ \AA}$$

Sein Präparat enthielt somit Niob, Aluminium und einen Mischkristall der beiden Elemente, dessen Kantenlänge des Elementarwürfels $a = 4,19 \text{ \AA}$ betrug. Nimmt man an, daß der Elementarwürfel vier Atome enthält, so folgt mit dem direkt bestimmenden Wert für die Dichte von $\rho = 7,69$, daß das Präparat etwa 88 Atomprozent Niob enthalten hat. Auffallend ist es, daß das Volumen pro Atom $V_A = 18,4 (\text{\AA})^3$ beträgt und größer als der Wert für Niob ist, da bei den meisten Mischkristallen eine Kontraktion eintritt und der

¹⁾ K. MEISEL, l. c., gibt $a = 3,31 \text{ \AA}$ an, eine Durchrechnung seiner Daten ergibt aber den Mittelwert von $a = 3,32 \text{ \AA}$. (Von Herrn Prof. BILTZ brieflich bestätigt.)

Radius¹⁾ der Atome von Niob und Aluminium praktisch gleich groß ist

$$r_{\text{Nb}} = 1,430 \text{ \AA},$$

$$r_{\text{Al}} = 1,428 \text{ \AA}.$$

Diese Volumsvergrößerung könnte ihre Ursache nur in einer besonderen Atomanordnung haben.

Durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. Dr. Ing. E. h. W. BILTZ wurde mir das genannte reinste Präparat von Niob (Probe 3) zu einer Präzisionsbestimmung der Würfelkantenlänge überlassen. Das regulinische Material wurde im Stahlmörser zerkleinert und in der Achatreibschale zerrieben. Dabei zeigte es sich, daß ein längeres Zerreiben zu sehr beträchtlichen Gitterdeformationen führt, die sich in der relativ sehr starken Verbreiterung der Interferenzlinien äußert, so daß dann keine Präzisionsbestimmung möglich ist. Das Material darf also nicht zu weitgehend zerkleinert werden, wenn man sehr scharfe Interferenzlinien im Pulverphotogramm zu erhalten wünscht.

Das reine Niobpräparat wurde in der von F. REGLER²⁾ konstruierten Präzisionskamera aufgenommen. Es wurde mit Eisen-K-Strahlung gearbeitet und zur Gitterkonstantenbestimmung nur die K_{α} -Interferenzlinien benutzt. Der effektive Kameraradius betrug $R = 28,84 \text{ mm}$, der Stäbchenradius $r = 0,55 \text{ mm}$ und als Eichsubstanz diente Steinsalz. Bei der Auswertung der Aufnahmen — die von drei Beobachtern vorgenommen wurde — wurde von Außenkante zu Außenkante der symmetrischen Interferenzlinien aus-

Tabelle 2
Niob

Int.	$2a$ in mm	ϑ korr. in Grad	$\sin^2 \vartheta$	$h_1 h_2 h_3$	Σh^2	$\frac{\sin^2 \vartheta}{\Sigma h^2}$
st.	50,4	24,49	0,17180	110	2	0,08590
m.	73,3	35,86	0,34318	200	4	0,08579
st.	93,4	45,84	0,51459	211	6	0,08576
m.	113,6	55,87	0,68514	220	8	0,08564
st.	137,3	67,65	0,85534	310	10	0,08553

Effektiver Kameraradius $R = 28,84 \text{ mm}$

Stäbchenradius $r = 0,55 \text{ mm}$

Fe- K_{α} -Strahlung . . . $\lambda = 1,9344 \text{ \AA}$

$\sin^2 \vartheta = 0,08572 (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$

$a = 3,303 \pm 0,002 \text{ \AA}$

¹⁾ M. C. NEUBURGER, Röntgenographie der metallischen Kristallarten, Teilband I, Elemente. In W. GUERTLER, Handbuch der Metallographie. Berlin 1931. (Im Druck.)

²⁾ F. REGLER, in W. EXNER-Festschrift (1930), 1—40.

gemessen. Die Korrektur wurde nach A. HADDING¹⁾ vorgenommen. Tabelle 2 enthält die röntgenographischen Daten eines Pulverphotogrammes von Niob. Daraus ersieht man, daß nur solche Ebenen reflektieren, für welche $\Sigma h = \text{gerade}$ ist, die also dem Wolframtypus entsprechen. Die Auswertung führt zu den in Tabelle 3 zusammengestellten Zahlenwerten.

Tabelle 3

Niob

Kantenlänge a	$3,303 \pm 0,002 \text{ \AA}$
Volumen d. Elementarwürfels V_E	$36,03 (\text{\AA})^3$
Volumen pro Atom V_A	$18,01 (\text{\AA})^3$
Atomradius r_A	$1,430 \text{ \AA}$
Dichte, röntgenographisch ρ_x	8,56

Die gefundene Kantenlänge stimmt mit der von K. MEISEL angegebenen gut überein, der direkt ermittelte Dichtewert von $\rho = 8,55$ und der röntgenographisch erhaltene Wert von $\rho_x = 8,56$ stehen in vollständiger Übereinstimmung. In Tabelle 4 sind die Nachbarschaftsverhältnisse angegeben. Der kürzeste Atomabstand beträgt $2,860 \text{ \AA}$ und daher der Radius des neutralen Atoms $1,430 \text{ \AA}$. Denselben Wert hat V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ bereits vor 5 Jahren für Niob vorausgesagt.

Tabelle 4

Niob

Nachbarschaft					
Ein Atom [0 0 0] hat					
Anzahl gleichwertiger Nachbarn	Im Abstand				
	Komponenten			Entfernung	
				in a	in \AA
8	$[\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}]$	$a/2 \sqrt{3}$	2,860
6	$[1$	0	0]	a	3,303
Ein Atom $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ hat					
1	$[0$	0	0]	$a/2 \sqrt{3}$	2,860
1	$[1$	1	1]		
3	$[1$	0	0]		
3	$[1$	1	0]		
3	$[\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}]$	a	3,303
3	$[\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}]$		

¹⁾ A. HADDING, Centralbl. Mineral. **20** (1921), 631.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII; Die Gesetze der Kristallochemie, Oslo 1926.

Zusammenfassung

Niob besitzt ein kubischraumzentriertes Kristallgitter vom Wolframtypus mit den Atomlagen

$$2 \text{ Nb } \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}.$$

Die **Kantenlänge** des Elementarwürfels ergab sich zu

$$\underline{a = 3,303 \pm 0,002 \text{ \AA}}$$

und **der richtige Wert der Dichte** beträgt

$$\underline{\rho_x = 8,56.}$$

Die von OLSHAUSEN gefundene Kantenlänge ist die eines Niob-Aluminium-Mischkristalls.

Herrn Prof. Dr. Dr. Ing. E. h. W. BILTZ danke ich bestens für die freundliche Überlassung des Präparats. Herrn Dr. F. REGLER danke ich für die Herstellung des Films in der Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialprüfung.

Wien, am 17. Februar 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1931.

Bemerkung zu der Arbeit: „Physikalische und chemische Eigenschaften des Rheniums“ von C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne und K. Moers

Von G. HEYNE

Unsere Behauptung über die Fällbarkeit des Rheniums durch Schwefelwasserstoff ist dahin zu ergänzen, daß es inzwischen W. GEILMANN und F. WEIBKE¹⁾ durch systematische Veränderungen der Fällungsbedingungen gelungen ist, das Sulfid quantitativ und gut filtrierbar auszufällen. Die Tatsache war uns während der Drucklegung unserer Rheniumarbeit bekannt geworden, eine darauf bezügliche Bemerkung, die als Fußnote auf S. 143 gebracht werden sollte (vgl. Fußnote 1 auf S. 156) ist aber versehentlich ausgelassen worden.

¹⁾ W. GEILMANN u. F. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 289.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1931.